

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-250157

(P2000-250157A)

(43)公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 C 1/035

識別記号

F I
G 0 3 C 1/035ターマート^{*}(参考)H 2H016
B 2H023
G

1/08

1/08

7/00

5 1 0

7/00

5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 64 頁)

(21)出願番号 特願平11-49670

(22)出願日 平成11年2月26日(1999.2.26)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 守本 潔

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

Fターム(参考) 2H016 BB02 BB03 BD00 BD02

2H023 BA04 BA05 CA03 CA06 CA12

CD00

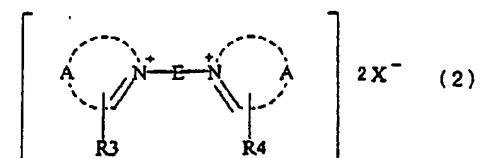
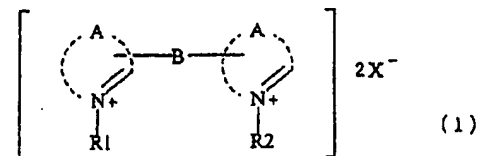
(54)【発明の名称】 感光性ハロゲン化銀写真乳剤およびこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【課題】 感度／かぶり比に優れた高感度の撮影用ハロゲン化銀カラー写真乳剤を提供すること。

【解決手段】 平行な主平面が(111)面で、アスペクト比が2以上で、1粒子当たり転位線を10本以上含み、AgBr IまたはAgClBrIよりなる平板状ハロゲン化銀粒子を全投影面積の50%以上含有し、式(1)、(2)で表される化合物の少なくとも一つ含有する感光性ハロゲン化銀写真乳剤(式中、Aは含窒素ヘテロ環を形成するに必要な原子団を表し、B、Eは、アルキレン、アリーレン、-O-、-S-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R5)-を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。ただし、R5は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、-O-、-S-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R5)-はアルキレン又はアリーレンと隣接して連結する。R1、R2はアルキル基、アラルキル基を表し、R3、R4は各々置換基を表す。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは存在しない)。

【化1】



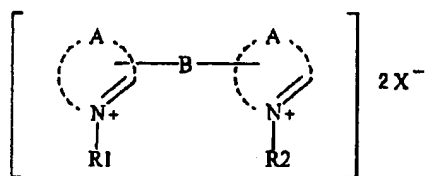
【特許請求の範囲】

【請求項1】 平行な主平面が(111)面でありアスペクト比が2以上であって、1粒子当たり転位線を10本以上含み、沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上含有し、かつ下記一般式(1)又は一般式

(2)で表される化合物の少なくとも一つ含有することを特徴とする感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

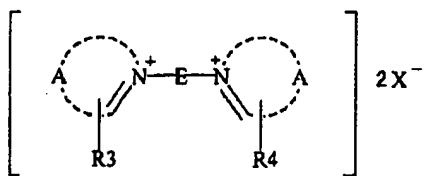
一般式(1)

【化1】



一般式(2)

【化2】



式中、Aは含窒素ヘテロ環を形成するに必要な原子団を表し、B、Eはそれぞれ、アルキレン、アリーレン、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}5)-$ を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。ただし、R5は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}5)-$ はそれぞれアルキレンあるいはアリーレンと隣接して連結し、Bは、Aとともにヘテロ環を形成する窒素原子であって二重結合により炭素原子と結合するものとは結合しない。R1、R2は各々アルキル基、アラルキル基を表し、R3、R4は各々置換基を表す。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは存在しない。

【請求項2】 前記のハロゲン化銀粒子が増感色素により赤感性とされており、前記の一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物の添加量が該増感色素の添加量の25モル%以下であることを特徴とする請求項1に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

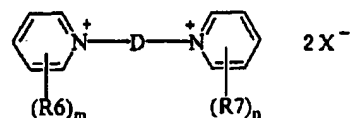
【請求項3】 前記のハロゲン化銀粒子の表面沃化銀含量が5mol%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】 前記のハロゲン化銀粒子に還元増感が施されていることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 前記の一般式(2)で表される化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の感光性ハロゲン

化銀写真乳剤。一般式(3)

【化3】



式中、Dはアルキレン、 $-\text{O}-$ を単独又は交互に組み合わせて構成されるものを表す。m、nは各々0、1又は2を表す。R6、R7は各々炭素数4~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基を表す。m=2、n=2の場合、R6あるいはR7はベンゼン環として縮環してもよい。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。

【請求項6】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真乳剤層が請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。本発明は特に、アスペクト比が2以上の平板ハロゲン化銀粒子写真乳剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平板粒子に関しては米国特許第4,434,226号、同4,439,520号、4,414,310号、同4,433,048号、同4,414,306号、同4,459,353号等にその製法及び使用技術が開示されており、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度/粒状性の関係の改良等の利点が知られている。

【0003】ハロゲン化銀粒子の転位についてはC. R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636(1956)、C. R. Berry, D. C. Skillman, J. Appl. Phys., 35, 2165(1964)、J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57(1967)、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 34, 16, (1971)、及びT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)等の文献に記載されている。これらの文献にはX線回折法又は低温透過電子顕微鏡法などにより、結晶中の転位を観察することが可能であること、故意に結晶に歪みを与えることによって結晶中に種々の転位が生じることが述べられている。

【0004】平板状ハロゲン化銀粒子においてこれらの転位を意図的に制御して導入し、種々の写真特性を改良しようとする試みが知られている。特開昭63-220238号には平板状粒子の外周状に転位線を導入する方法が開示されている。特開平1-102547号には平板状粒子の主平面上に転位線を導入する方法が開示されている。特開平3-237450号にはセレン増感剤、

金増感剤及び硫黄増感剤等で化学増感されたアスペクト比3以上の転位線を有する平板状粒子が開示されている。特開平6-27564号にはフリンジ部にのみ転位線が局在する平板状粒子が開示されている。

【0005】一方、特開昭61-43740号ではビスピリジニウム塩とシアニン色素との組み合わせにより赤感度の高い分光増感された乳剤が知られている。このビスピリジニウム塩の有利な添加量はシアニン色素との重量比で0.25倍～100倍と記述されており、実際にはシアニン色素と等モル以上で実施されている。多くの増感色素を有効に作用させることができると増感色素による色増感効率は向上するが、増感色素を多量添加する系において、乳剤に吸着性のあるビスピリジニウム塩をシアニン色素と等モル以上併用しても感度アップ効果は小さいことが、本発明の検討で明らかになった。少量の添加量で感度アップ効果の大きな技術開発が望まれていた。

【0006】特開平6-242534号ではビス型ヘテロ環オニウム塩化合物を含有するハロゲン化銀感光材料が開示されており、ヒドラジン誘導体を併用した写真製版用高コントラストネガ感材で塩化銀含有率60%以上の乳剤での写真特性が改良されている。特開平10-83040号ではオニウム塩化合物と予め被らされた乳剤を併用した直接ポジ写真感光材料で高感度かつ保存性が改良されている。

【0007】以上のようにビスピリジニウム塩類等のオニウム塩と写真乳剤との併用は知られているが、転位線を導入した平板粒子との併用効果については未だ知られてはいない。

【0008】本発明者は鋭意研究した結果、特に転位線を導入した平板状粒子において、特定のオニウム塩を併用することにより、著しく写真感度を向上させる手段を見出すことができた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は感度／かぶり比に優れた高感度の撮影用ハロゲン化銀カラー写真乳剤を提供するものである。

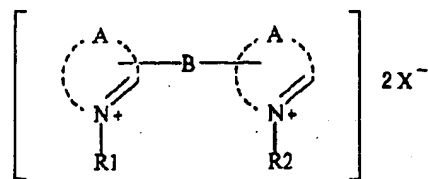
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は以下のハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成することができた。

【0011】(I) 平行な主平面が(111)面でありアスペクト比が2以上であって、1粒子当たり転位線を10本以上含み、沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上含有し、かつ下記一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物の少なくとも一つ含有することを特徴とする感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

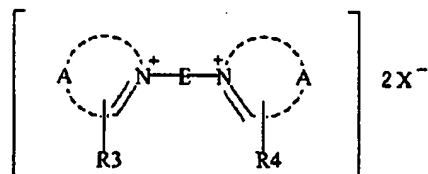
【0012】一般式(1)

【化4】



【0013】一般式(2)

【化5】



【0014】式中、Aは含窒素ヘテロ環を形成するために必要な原子団を表し、B、Eはそれぞれ、アルキレン、アリーレン、-O-、-S-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R5)-を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。ただし、R5は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、-O-、-S-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R5)-はそれぞれアルキレンあるいはアリーレンと隣接して連結し、Bは、Aとともにヘテロ環を形成する窒素原子であって二重結合により炭素原子と結合するものとは結合しない。R1、R2は各々アルキル基、アラルキル基を表し、R3、R4は各々置換基を表す。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは存在しない。

【0015】(II) 前記のハロゲン化銀粒子が増感色素により赤感性とされており、前記の一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物の添加量が該増感色素の添加量の25モル%以下であることを特徴とする(I)に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

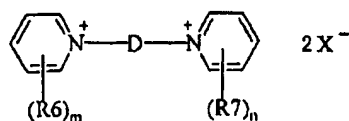
【0016】(III) 前記のハロゲン化銀粒子の表面沃化銀含量が5mol%以下であることを特徴とする(I)又は(II)に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

【0017】(IV) 前記のハロゲン化銀粒子に還元増感が施されていることを特徴とする(I)ないし(III)のいずれか1に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

【0018】(V) 前記の一般式(2)で表される化合物が下記一般式(3)で表されることを特徴とする(I)ないし(IV)のいずれか1に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤。

【0019】一般式(3)

【化6】



【0020】式中、Dはアルキレン、 $-O-$ を単独又は交互に組み合わせて構成されるものを表す。m、nは各々0、1又は2を表す。R6、R7は各々炭素数4～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基を表す。m=2、n=2の場合、R6あるいはR7はベンゼン環として縮環してもよい。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。

【0021】(VI) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀写真乳剤層が(I)ないし(V)のいずれか1項に記載の感光性ハロゲン化銀写真乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0022】以下に本発明を詳細に説明する。

【0023】一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)について詳細に説明する。式中、Aは含窒素ヘテロ環を形成するに必要な原子団を表し、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、更にベンゼン環が縮環してもかまわない。好ましい例としてピリジン環、キノリン環、イソキノリン環を挙げることができる。また、Aは置換されてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基(例えば、メチル、ヒドロキシエチル)、置換あるいは無置換のアリール基(例えば、フェニル、p-クロロフェニル)、置換あるいは無置換のアラルキル基(例えば、ベンジル)、アシル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、カルバモイル基を挙げることができる。

【0024】B、Eはそれぞれ、アルキレン、アリーレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-N(R5)-$ を単独又は組み合わせて構成されるものを表し、アルキレンの置換基としてヒドロキシ基などの置換基が置換してもよい。ただし、R5は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-N(R5)-$ はそれぞれアルキレンあるいはアリーレンと隣接して連結し、Bは、Aとともにヘテロ環を形成する窒素原子であって二重結合により炭素原子と結合するものとは結合しない。好ましい例として、B、Eはそれぞれ、アルキレン、アリーレン、 $-O-$ 、 $-S-$ を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。

【0025】R1、R2は各々アルキル基、アラルキル基を表し、好ましくは、各々炭素数4～20のアルキル基(例えば、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基)、炭素数7～20のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、p-クロロベンジル基)を表す。

【0026】R3、R4は各々置換基を表し、置換基の例としては水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基(例えば、メチル、ヒドロキシエチル)

ル)、置換あるいは無置換のアリール基(例えば、フェニル、p-クロロフェニル)、置換あるいは無置換のアラルキル基(例えば、ベンジル)を挙げることができる。R3、R4は、各々、1つ以上複数の置換基が置換してもよい。

【0027】Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは必要ない。Xの例として、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、オギザラートを表す。

【0028】Dはアルキレン、 $-O-$ を単独又は交互に組み合わせて構成されるものを表す。Dの例として、トリメチレン、ペンタメチレン、ヘプタメチレン、ノナメチレン、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_2-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_3-CH_2CH_2-$ 、を挙げることができる。

【0029】m、nは各々0、1又は2を表す。R6、R7は各々炭素数4～20のアルキル基(例えば、ブチル、ヘキシル、ドデシル)、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル、p-クロロベンジル)、を表す。m=2、n=2の場合、R6あるいはR7はベンゼン環として縮環してもよく、則ち、キノリン環、イソキノリン環を表す。

【0030】本発明の化合物として、一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)の中では、このましくは、一般式(2)、一般式(3)の化合物であり、更に好ましくは一般式(3)の化合物である。

【0031】具体的にm=1、n=1、R6、R7がフェニル、Dが $-(CH_2CH_2O)_2-CH_2CH_2-$ 、XがC1を好ましい化合物として挙げることができる。m=1、n=1、R6、R7がベンジル、Dが $-(CH_2CH_2O)_2-CH_2CH_2-$ 、XがC1を好ましい化合物として挙げることができる。m=2、n=2で、R6、R7がベンゼン縮環、Dが $-(CH_2CH_2O)_2-CH_2CH_2-$ 、XがC1を好ましい化合物として挙げることができる。R6、R7がフェニル、Dがトリメチレン、XがBrを好ましい化合物として挙げることができる。Aがピリジン環、R1、R2がp-クロロベンジル、Bがトリメチレン、Xがパラトルエンスルホン酸を好ましい化合物として挙げることができる。

【0032】本発明の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。

【0033】本発明の一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)で表わされる化合物の添加時期は増感色素の添加時期の前後を問わず、それぞれ好ましい添加量は増感色素の1モル%～25モル%、更に好ましくは2モル%～15モル%の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有する。本発明において用いる一般式(1)～一般式(3)

で表される化合物の添加量が多くなりすぎると乳剤粒子に吸着できる増感色素量が少なくなる場合があり、上記の添加量が好ましい。

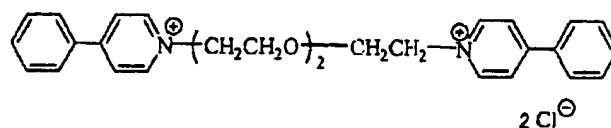
【0034】本発明の一般式(1)～一般式(3)で表される化合物は、Quart. Rev., 16, 163(1962)に記載の合成法と同様の方法により容易に合成することができる。

【0035】本発明に用いられる一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)で表わされる化合物の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

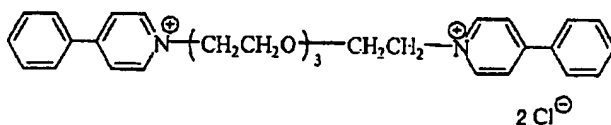
【0036】

【化7】

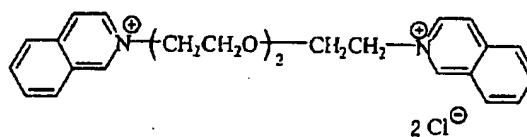
1-1



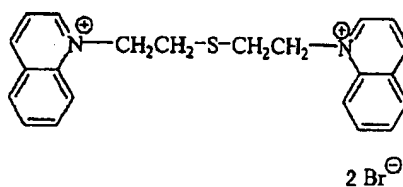
1-2



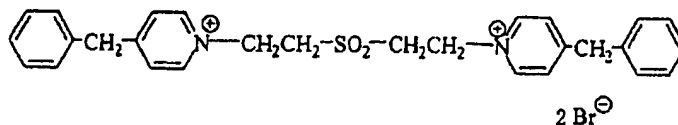
1-3



1-4



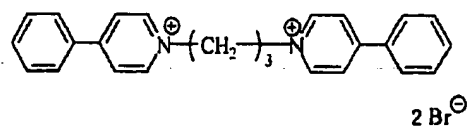
1-5



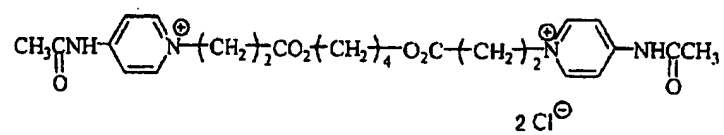
【0037】

【化8】

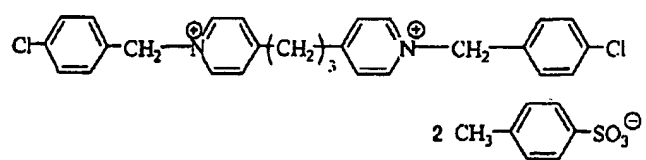
I - 6



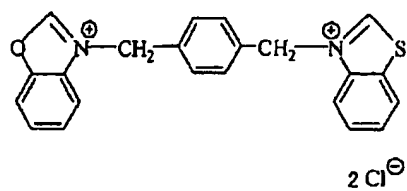
I - 7



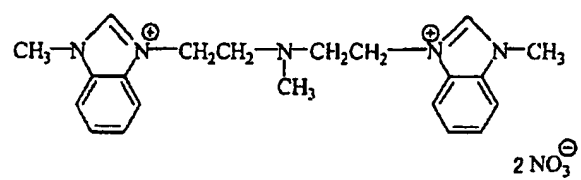
I - 8



I - 9



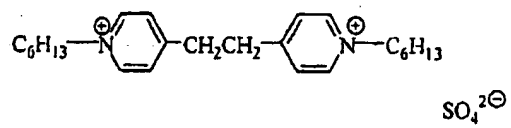
I - 10



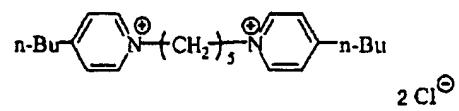
【 0 0 3 8 】

【 化 9 】

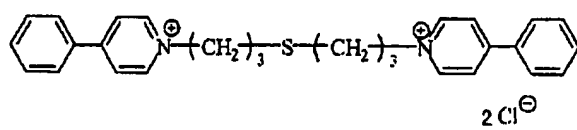
I-11



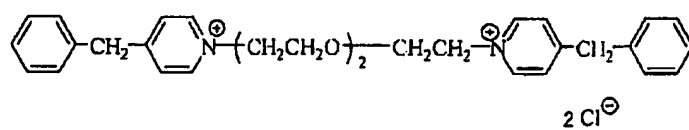
I-12



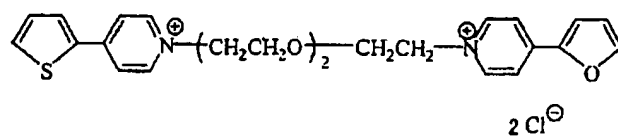
I-13



I-14



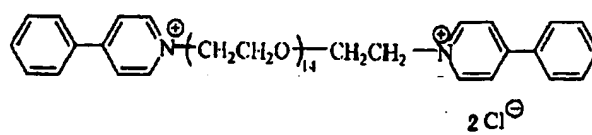
I-15



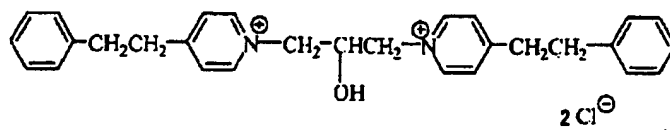
【0039】

【化10】

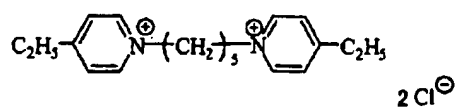
I - 16



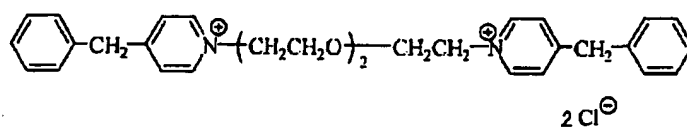
I - 17



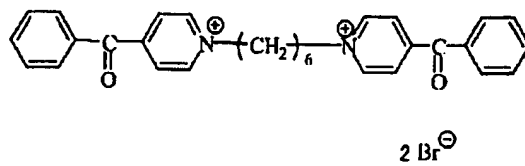
I - 18



I - 19



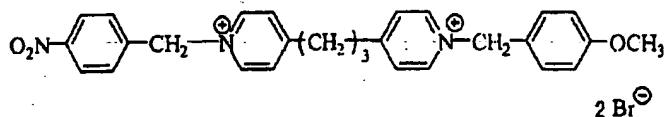
I - 20



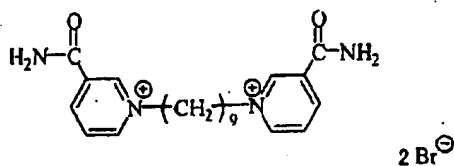
【 0 0 4 0 】

【 化 1 1 】

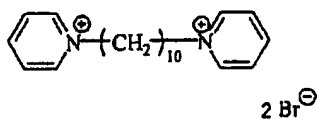
I-21



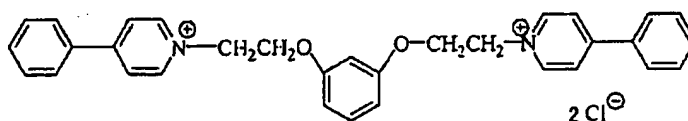
I-22



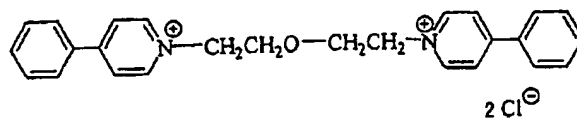
I-23



I-24



I-25



【0041】本発明は沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子乳剤に関するものである。

【0042】本発明に用いられる平板粒子乳剤は対向する(111)主表面と該主表面を連結する側面からなる。平板粒子乳剤は沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでも良いが、好ましくは塩化銀含有率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。沃化銀含有率については、平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数が25%以下であることが好ましいので、沃化銀含有率は20モル%以下が好ましい。沃化銀含有率を低下させることにより平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は小さくすることが容易になる。特に平板粒子乳剤の粒子サイズの分布の変動係数は20%以下が好ましく、沃化銀含有率は10モル%以下が好ましい。

【0043】沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。

【0044】本発明に用いられる平板粒子乳剤は沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構

造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。

【0045】本発明に用いられる平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の粒子で占められる。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は上から見た時に、通常六角形、3角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の直径を厚みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は六角形の比率が高い程好ましく、また、六角形の各隣接する辺の長さの比は1:2以下であることが好ましい。

【0046】本発明の効果はアスペクト比が高い程、著しい効果が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上が好ましくはアスペクト比5以上の粒子で占められる。さらに好ましくはアスペクト比8以上である。アスペクト比があまり大きくなりすぎると、前述した粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は50以下が好ましい。

【0047】本発明において、平板粒子乳剤は対向する(111)主表面と該主表面を連結する側面からなる。

該主表面の間には少なくとも1枚の双晶面が入っている。本発明の平板粒子乳剤には通常2枚の双晶面が観察される。この2枚の双晶面の間隔はUS 5, 219, 720号に記載のように0.012 μ 未満にすることが可能である。さらには特開平5-249585に記載のように(111)主表面間の距離を該双晶面間隔で割った値が15以上にすることも可能である。

【0048】本発明において平板粒子乳剤の対向する(111)主表面を連結する側面は全側面の75%以下が(111)面から構成されていることが著しく好ましい。ここで全側面の75%以下が(111)面から構成されるとは、全側面の25%よりも高い比率で(111)面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は(100)面であるとして理解しうるが、それ以外の面、すなわち(110)面や、より高指数の面である場合も含みうる。

【0049】本発明における平板粒子は転位線を有する。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25 μ mの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0050】転位線の数、好ましくは1粒子当たり平均10本以上である。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線数を数えて、数平均として求める。

【0051】転位線は、例えば平板粒子の外周近傍に導入することができる。この場合転位は外周にほぼ垂直であり、平板状粒子の中心から辺(外周)までの距離の長さのx%の位置から始まり外周に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未

満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方法は結晶学的におおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0052】また平板粒子の外周上の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、外周上の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてもよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてもよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていることも可能である。

【0053】また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されていてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方法は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあれば蛇行していることも多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0054】転位線の位置は以上のように外周上または主平面上または局所的な位置に限定されていても良いし、これらが組み合わせられて、形成されていても良い。すなわち、外周上と主平面上に同時に存在していても良い。

【0055】本発明においては最も好ましくは、上述した臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀または沃臭化銀平板粒子乳剤に難溶性ハロゲン化銀乳剤を添加することにより転位線を導入する。ここで難溶性ハロゲン化銀乳剤とは、ハロゲン組成において、平板粒子乳剤よりも難溶性であることを意味し、好ましくは、沃化銀微粒子乳剤である。

【0056】本発明においては好ましくは上述した平板粒子乳剤に沃化銀微粒子乳剤を急激に添加することによって転位線を導入する。この工程は実質的に2つの工程よりなり、平板粒子乳剤に沃化銀微粒子乳剤を急激に添加する工程と、その後、臭化銀もしくは沃臭化銀を成長させて転位線を導入する工程である。これら2つの工程は完全に分離して行なわれることもあるし、各々、重複して同時期に行うこともできる。好ましくは分離して行なわれる。第1の平板粒子乳剤に沃化銀の微粒子乳剤を急激に添加する工程について説明する。

【0057】沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するとは、

好ましくは10分以内に沃化銀微粒子乳剤を添加することをいう。より好ましくは7分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、 pBr 、 pH 、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、上述したように短い方が好ましい。添加する時には実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加は行なわれない方が好ましい。添加時の系の温度は40℃以上90℃以下が好ましく、50℃以上80℃以下が特に好ましい。沃化銀微粒子乳剤の添加時の pBr の制限は特にはない。

【0058】沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびにUS4672026号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物さらに好ましくは β 体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤はUS5004679号等に記載の添加する直前に形成したものでも良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでも良いが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、前述したUS4672026号等に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時の pI 値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここで pI は系の I^- イオン濃度の逆数の対数である。温度、 pI 、 pH 、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に、特に制限はないが、粒子のサイズは0.1 μm 以下、より好ましくは0.08 μm 以下が本発明に都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが0.07 μm 以下0.02 μm 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0059】沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくはUS2614929号等に記載の通常の水洗および pH 、 pI 、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。 pH は5以上7以下が好ましい。 pI 値は沃化銀の溶解度が最低

になる pI 値もしくはその値よりも高い pI 値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量2万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤1kgあたりのゼラチン量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。乳剤1kgあたりの銀原子換算の銀量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。ゼラチン量および／または銀量は沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【0060】沃化銀微粒子乳剤の添加量は、好ましくは平板粒子乳剤に対して銀量換算で1モル%以上10モル%以下である。最も好ましくは2モル%以上7モル%以下である。この添加量を選択することにより転位線が好ましく導入され、発明の効果が顕著になる。沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防じるために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、US5,275,929号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【0061】平板粒子乳剤に沃化銀微粒子乳剤を急激に添加した後、臭化銀もしくは沃臭化銀を成長させて転位線を導入する。沃化銀微粒子乳剤を添加する以前もしくは同時に臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始しても良いが、好ましくは沃化銀微粒子乳剤を添加した後に、臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始する。沃化銀微粒子乳剤を添加してから臭化銀もしくは沃臭化銀の成長を開始するまでの時間は好ましくは10分以内で1秒以上である。より好ましくは5分以内で3秒以上である。さらに好ましくは1分以内である。この時間間隔は短い程好ましいが、臭化銀もしくは沃臭化銀の成長開始以前が良い。

【0062】沃化銀微粒子乳剤を添加した後の成長は好ましくは臭化銀である。沃臭化銀の場合には沃化銀含有率は該層に対して好ましくは3モル%以内である。この沃化銀微粒子乳剤の添加後に成長する層の銀量は完成平板粒子乳剤の全銀量を100とした時に、好ましくは5以上50以下である。最も好ましくは10以上30以下である。この層を形成する時の温度、 pH および pBr は特に制限はないが温度は40℃以上90℃以下、 pH は2以上9以下が通常用いられる。より好ましくは50℃以上80℃以下、 pH は3以上7以下が用いられる。 pBr については、本発明においては該層の形成終了時の pBr が該層の形成初期時の pBr よりも高くなることが好ましい。好ましくは該層の形成初期の pBr が2.9以下であり該層の形成終了時の pBr が1.7以

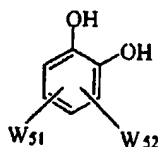
上である。さらに好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.5 以下であり該層の形成終了時の pBr が 1.9 以上である。最も好ましくは該層の形成初期の pBr が 2.3 以下 1 以上である。最も好ましくは該層の終了時の pBr が 2.1 以上 4.5 以下である。以上の方法によって本発明における転位線が好ましく導入される。

【0063】本発明で行われる還元増感とは、ハロゲン化銀に対して還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1~7 の低 pAg 雰囲気下でハロゲン化銀粒子を成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8~11 の高 pH の雰囲気下で成長あるいは熟成させる方法のいずれかを選ぶこともできる。また、これらのうち2つ以上の方法を併用することもできる。

【0064】特に、還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0065】還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、ヒドロキノンおよびその誘導体、カテコールおよびその誘導体、ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジンおよびその誘導体、パラフェニレンジアミンおよびその誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸（二酸化チオ尿素）、シラン化合物、ボラン化合物を挙げることがで

一般式 (4)



【0069】一般式 (4) および (5) において、 $W51$ 、 $W52$ はスルホ基または水素原子を表す。但し、 $W51$ 、 $W52$ の少なくとも 1 つはスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、3, 5-ジスルホカテコールジナトリウム塩、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2, 3-ジヒドロキシー-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2, 3-ジヒドロキシー-6, 7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。好ましい添加量は添加する系の温度、 pBr 、 pH 、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化するが、一般にはハロゲン化銀 1 モル当たり 0.0005 モルから 0.5 モル、より好ましくは 0.003 モルから 0.02 モルが用いられる。

【0070】本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第 3, 271, 157 号、同第 3, 531, 289 号、同 3, 574, 628 号、特開昭 54-1019 号、同 54-158917 号等に記載された (a) 有機チオエーテル類、特開昭 53-824

きる。本発明の還元増感にはこれら還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感の方法に関しては米国特許第 2, 518, 698 号、同第 3, 201, 254 号、同第 3, 411, 917 号、同第 3, 779, 777 号、同第 3, 930, 867 号に開示された方法や、還元剤の使用方法に関しては、特公昭 57-33572、同 58-1410、特開昭 57-179835 に開示された方法を使用することができる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン（ボラン-ジメチルアミン錯体）、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-2} モルの範囲が適当である。

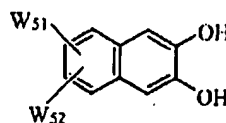
【0066】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。

【0067】還元増感剤を添加する場合、一般式 (4) または一般式 (5) の化合物の共存下でおこなうことが好ましい。

【0068】

【化 12】

一般式 (5)



08 号、同 55-77737 号、同 55-2982 号等に記載された (b) チオ尿素誘導体、特開昭 53-144319 号に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 54-100717 号に記載された (d) イミダゾール類、(e) アンモニア、(f) チオシアネート等があげられる。

【0071】特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0072】平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として EP 515894A1 等を参考にすることができる。また US 5252453 号等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として US 4680254、US 4680255、US 4680256 ならびに US 4684607 号等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用

いることができる。

【0073】本発明においては上述した要件を満足する限りにおいて沃臭化銀または塩沃臭化銀平板粒子乳剤は種々の方法によって調製することが可能である。平板粒子乳剤の調製は通常、核形成、熟成ならびに成長の基本的に3工程よりなる。核形成の工程においてはUS4713320号およびUS4942120号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、US4914014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明の平板粒子乳剤の核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においてはUS5254453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、US5013641号記載の高いpHでおこなうことは、本発明の平板粒子乳剤の熟成工程において有効である場合がある。成長工程においてはUS5248587号記載の低温で成長をおこなうこと、US4672027号、およびUS4693964号に記載の沃化銀微粒子を用いることは本発明の平板粒子乳剤の成長工程において特に有効である。さらには、臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することにより成長させることも好ましく用いられる。特開平10-43570号に記載の攪拌装置を用いて、上記微粒子乳剤を供給することも可能である。

【0074】本発明の平板粒子乳剤の粒子表面のヨウ化銀含有量は、好ましくは10モル%以下で、特に好ましくは5モル%以下である。本発明の粒子表面のヨウ化銀含有量はXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて測定される。ハロゲン化銀粒子表面付近のヨウ化銀含量の分析に使用されるXPS法の原理に関しては、相原らの、「電子の分光」(共立ライブラリー16、共立出版発行、昭和53年)を参考にすることができる。XPSの標準的な測定法は、励起X線としてMg-K α を使用し、適当な試料形態としたハロゲン化銀から放出される沃素

(I)と銀(Ag)の光電子(通常はI-3d5/2、Ag-3d5/2)の強度を観測する方法である。沃素の含量を求めるには、沃素の含量が既知である数種類の標準試料を用いて沃素(I)と銀(Ag)の光電子の強度比(強度(I)/強度(Ag))の検量線を作成し、この検量線からもとめることができる。ハロゲン化銀乳剤ではハロゲン化銀粒子表面に吸着したゼラチンを蛋白質分解酵素などで分解、除去した後にXPSの測定をおこなわなければならない。粒子表面のヨウ化銀含有量が10モル%以下の平板粒子乳剤とは、1つの乳剤に含まれる乳剤粒子を、XPSで分析したときにヨウ化銀含量が10モル%以下であるものをさす。この場合、明瞭に2種以上の乳剤が混合されているときには、遠心分離法、濾別法など適当な前処理を施した上で同一種類の乳剤につき分析を行なう必要がある。

【0075】本発明の平板粒子乳剤は粒子の表面が10mol%以下のヨウ化銀を含むことが本発明の効果として顕著であり、さらに表面が5mol%以下1mol%以上のヨウ化銀を含む粒子であることがより好ましい。本発明の平板粒子乳剤の構造は例えば臭化銀/沃臭化銀/臭化銀からなる3重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでも良い。通常、粉末X線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な2山を示す様なことはなく、高沃化銀含有率の方向にすそをひいたようなX線回折プロフィールを示す。

【0076】本発明においては表面よりも内側の層の沃化銀含有率が表面の沃化銀含有率よりも高いことが好ましく、表面よりも内側の層の沃化銀含有率は好ましくは5モル%以上、より好ましくは7モル%以上である。

【0077】本発明における写真乳剤は赤色感光性に分光増感されていることが好ましい。ここで赤色感光性とは600nm以上700nm未満に分光増感感度が極大になるように分光増感されていることを意味する。

【0078】有用な増感色素としては例えば、特開平2-68539号公報第4頁右下欄4行目~同第8頁右下欄及び特開平2-58041号公報第12頁左下欄8行目~同右下欄19行目があり、その他にも、ドイツ特許第929,080号、米国特許第2,493,748号、同第2,503,776号、同第2,519,001号、同第2,912,329号、同第3,656,959号、同第3,672,897号、同第4,025,349号、英国特許第1,242,588号、特公昭44-14030号に記載されたものを挙げることができる。

【0079】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109,925号、同52-110618号に記載されている。

【0080】本発明においては特に好ましくは、赤色感光性の分光増感はそれぞれ2種類以上のシアニン色素を添加することにより行われる。この時、2種類以上のシアニン色素はすべてが赤色感光性である必要はなく、2種類以上のシアニン色素を添加した結果として各感光性

に分光増感感度が極大になるように分光増感されていれば良い。

【0081】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であつてもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時に添加し分光増感を化学増感と同時に進めなうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って進めなうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であつてもよい。

【0082】本発明の平板粒子乳剤への増感色素の添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 2×10^{-4} モル以上で用いることが好ましい。

【0083】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0084】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T.H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2, 642, 361号、同3, 297, 446号、同3, 772, 031号、同3, 857, 711号、同3, 901, 714号、同4, 266, 018号、および同3, 904, 415号、並びに英国特許第1, 315, 755号に記載されるように $pAg 5 \sim 10$ 、 pH

5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。

【0085】具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0086】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3, 857, 711号、同4, 266, 018号および同4, 054, 457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2, 131, 038号、同3, 411, 914号、同3, 554, 757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0087】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。

【0088】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0089】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類 (例えば、N, N-ジメチルセレン尿素、N, N-ジエチルセレン尿素等)、セレン

ケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0090】本発明においては好ましくはチオシアン酸塩が上述した分光増感色素ならびに化学増感剤の添加以前に添加される。好ましくは粒子形成後、より好ましくは脱塩工程終了後に添加される。好ましくは化学増感時にもチオシアン酸塩を添加するのでチオシアン酸塩の添加は2回以上行われることになる。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。

【0091】通常は水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-5} モルから 1×10^{-2} モル、より好ましくは 5×10^{-5} モルから 5×10^{-3} モルである。

【0092】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0093】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0094】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16、P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0095】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、 $5^{\circ} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0096】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、

脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部分のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0097】金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例HCl、HBr）あるいはハロゲン化アルカリ（例KCl、NaCl、KBr、NaBr）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶性（例えばNaCl、KBr、KI）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0098】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0099】本発明の乳剤はその製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。但し、粒子表面の正孔捕獲性銀核はある程度残存する必要がある。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて

微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0100】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0101】本発明において、好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。

【0102】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジン類、アミノチアゾール類、ベンゾチアジン類、ニトロベンゾチアジン類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、

多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3, 954, 474号、同3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0103】本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

【0104】1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行、
2. 中間層：61頁36～40行、
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42行、
9. 平板粒子：62頁43～46行、
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、
16. 塗布銀量：63頁49～50行、
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）及び同Item307105（1989年11月）に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載箇所を示す。

【0105】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、	23～24頁	648頁右欄	866～868 頁

強色増感剤		～ 649頁右欄	
4 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5 かぶり防止剤、 安定剤	24～25頁	649頁右欄	868～ 870頁
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650 頁左欄	873頁
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650左欄～右欄	872頁
8 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874～ 875頁
10 バインダー	26頁	651頁左欄	873～ 874頁
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～ 876頁
13 スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～ 877頁
14 マット剤			878～ 879頁
18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：	64頁54～57行、		
19. メルカプト系かぶり防止剤：	65頁1～2行、		
20. かぶらせ剤等放出剤：	65頁3～7行、		
21. 色素：	65頁7～10行、		
22. カラーカプラー全般：	65頁11～13行、		
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：	65頁14～25行、		
24. ポリマーカプラー：	65頁26～28行、		
25. 拡散性色素形成カプラー：	65頁29～31行、		
26. カラードカプラー：	65頁32～38行、		
27. 機能性カプラー全般：	65頁39～44行、		
28. 漂白促進剤放出カプラー：	65頁45～48行、		
29. 現像促進剤放出カプラー：	65頁49～53行、		
30. その他のDIRカプラー：	65頁54行～66頁4行、		
31. カプラー分散方法：	66頁5～28行、		
32. 防腐剤・防かび剤：	66頁29～33行、		
33. 感材の種類：	66頁34～36行、		
34. 感光層膜厚と膨潤速度：	66頁40行～67頁1行、		
35. バック層：	67頁3～8行、		
36. 現像処理全般：	67頁9～11行、		
37. 現像液と現像薬：	67頁12～30行、		
38. 現像液添加剤：	67頁31～44行、		
39. 反転処理：	67頁45～56行、		
40. 処理液開口率：	67頁57行～68頁12行、		
41. 現像時間：	68頁13～15行、		
42. 漂白定着、漂白、定着：	68頁16行～69頁31行、		
43. 自動現像機：	69頁32～40行、		
44. 水洗、リンス、安定化：	69頁41行～70頁18行、		
45. 処理液補充、再使用：	70頁19～23行、		
46. 現像薬感材内蔵：	70頁24～33行、		
47. 現像処理温度：	70頁34～38行、		
48. レンズ付フィルムへの利用：	70頁39～41行。		

【0106】また、欧州特許第602600号公報に記
 載の、2-ピリジンカルボン酸または2, 6-ピリジン
 ジカルボン酸と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫
 酸塩を含有した漂白液も好ましく使用できる。この漂白

液の使用においては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用することが好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル/リットル（以下、リットルを「L」とも表記する。）の範囲で含有させることが好ましい。

【0107】本発明に好ましく用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、通常、支持体側から順に赤感性層、緑感性層、青感性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0108】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

【0109】また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

【0110】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0111】その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0112】色再現性を改良するために、US 4,663,271、同4,705,744、同4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層（CL）を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0113】本発明に用いられる感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5μmが好ましく、0.02～0.2μmがより好ましい。

【0114】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアソリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0115】本発明に用いられる感光材料の塗布銀量は、10.0g/m²以下が好ましく、6.0g/m²以下が最も好ましい。

【0116】本発明に用いられる感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

【0117】イエローカプラー：EP 502,424Aの式(I)、(II)で表わされるカプラー；EP 513,496Aの式(1)、(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁)、Y-54(41頁)）；US 4,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17, 19(カラム17)、II-24(カラム19)）。

【0118】マゼンタカプラー；特開平3-39737(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)；EP 456,257の(A-4)-63(134頁)、(A-4)-73,-75(139頁)；EP 486,965のM-4,-6(26頁)、M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

【0119】シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14～16頁)；特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42～43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0120】ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

【0121】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4, 366, 237, GB 2, 125, 570, EP 96, 873B, DE 3, 234, 533に記載のものが好ましい。

【0122】発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456, 257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)で表わされるイエローカロードシアンカプラー(特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4, 833, 069に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4, 837, 136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー(特に36～45頁の例示化合物)が好ましい。

【0123】現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物(カプラーを含む)としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378, 236A1の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)で表わされる化合物(特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁))、EP436, 938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物(特にD-49(51頁))、EP 568, 037Aの式(1)で表わされる化合物(特に(23)(11頁))、EP 440, 195A2の5～6頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物(特に29頁のI-(1))；漂白促進剤放出化合物：EP 310, 125A2の5頁の式(I), (I')で表わされる化合物(特に61頁の(60), (61))及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物(特に(7)(7頁))；リガンド放出化合物：US 4, 555, 478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物(特にカラム12の21～41行目の化合物)；ロイコ色素放出化合物：US4, 749, 641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4, 774, 181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物(特にカラム7～10の化合物1～11)；現像促進剤又はカプラー放出化合物：US 4, 566, 123のカラム3の式(1), (2), (3)で表わされる化合物(特にカラム25の(I-22))及びEP 450, 637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4, 857, 447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物(特にカラム25～36のY-1～Y-19)。

【0124】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

【0125】油性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140～144頁)；油性有機化合物の含浸用ラテックス：US

4, 199, 363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4, 978, 606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物(特にI-, (1), (2), (6), (12)(カラム4～5)、US 4, 923, 787のカラム2の5～10行の式(特に化合物1(カラム3)；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I)～(III), 特にI-47, 72, III-1, 27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164(69～118頁), US5, 122, 444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にII I-10, EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4, 特にII-2, US 5, 139, 931のカラム32～40のA-1～48, 特にA-39, 42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15, 特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US 4, 618, 573のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76), 特にH-14, US 3, 325, 287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭62-168139のP-24, 37, 39(6～7頁)；US 5, 019, 492のクレーム1に記載の化合物、特にカラム7の28, 29；防腐剤、防霉剤：US 4, 923, 790のカラム3～15のI-1～III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25；安定剤、かぶり防止剤：US 4, 923, 793のカラム6～16のI-1～(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4, 952, 483のカラム25～32の化合物1～65, 特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィンセレニド、特開平5-40324の化合物50；染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27～29頁のV-1～23, 特にV-1, EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17～28頁のIII-1～36, 特にIII-1, 3, W088/04794の8～26のDye-1～124の微結晶分散体, EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁), US 4, 268, 622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10), US 4, 923, 788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)；UV吸収剤：特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r), 101～427(6～9頁), EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁), EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【0126】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0127】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR D. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁

右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0128】本発明に用いられる感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2, 124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率は、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：
(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚 により計算できる。

【0129】本発明に用いられる感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0130】本発明に用いられる感光材料は、前述のR D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0131】次に、本発明に用いられるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右上欄1行~第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

【0132】これらの発色現像主薬は発色現像液1Lあたり0.01~0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015~0.06モル、更には0.02~0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0133】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシルアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシルアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0134】保恒剤は1Lあたり0.02~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モル、更には0.04~0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0135】発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1Lあたり0.01~0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特に0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1~3倍の濃度で使用するが好ましい。

【0136】また、発色現像液のpHは9.8~11.0の範囲が好ましいが、特に10.0~10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1~1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0137】発色現像液の補充量は、感光材料1m²あたり80~1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80~600mL、更には80~400mLが好ましい。

【0138】発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好させる目的からは、1Lあたり0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$【0139】C=A-W/V$$

C: 発色現像補充液中の臭化物イオン濃度(モル/L)

A: 目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度(モル/L)

W: 1m²の感光材料を発色現像した場合に、感光材料か

ら発色現像液に溶出する臭化物イオンの量 (モル)
V : 1 m²の感光材料に対する発色現像補充液の補充量 (L)

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0140】本発明に用いられる漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0141】また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588, 289、同591, 934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

【0142】漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

【0143】 $CR = CT \times (V1 + V2) / V1 + CP$
CR : 補充液中の成分の濃度

CT : 母液 (処理タンク液) 中の成分の濃度

CP : 処理中に消費された成分の濃度

V1 : 1 m²の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量 (mL)

V2 : 1 m²の感光材料による前浴からの持ち込み量 (mL)。

【0144】その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No. 17129、US 3, 893, 858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0145】漂白液には、感光材料1 m²あたり50～1000 mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500 mL、さらには100～300 mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0146】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0147】特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式 (I) と (II) で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0148】漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0149】漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料1 m²あたり100～1000 mLであり、好ましくは150～700 mL、特に好ましくは200～600 mLである。

【0150】漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【0151】漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5 : 1～1 : 0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8 : 1～1 : 0.8の範囲が好ましい。

【0152】漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0153】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504, 609、同519, 190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好まし

く使用できる。

【0154】水洗および安定液の補充量は、感光材料1m²あたり80~1000mLが好ましく、特には100~500mL、さらには150~300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防黴剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0155】また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同-355542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0156】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0157】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。

【0158】本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0159】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0160】これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは

複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500~1500μmの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL/m²・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【0161】次に本発明に用いられるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

【0162】カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【0163】上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0164】本発明に用いられるカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム(以下、APシステムという)用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム(株)(以下、富士フィルムという)製NEXIA A A、NEXIA F、NEXIA H(順にISO 200/100/400)のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ(エピオン300Z等)等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0165】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【0166】(1) 受付(露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり)

(2) デタッチ工程(カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す)

(3) フィルム現像

(4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）

(5) プリント（C/H/P 3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8〕に連続自動プリント）

(6) 照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）。

【0167】これらのシステムとしては、富士フィルム ミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロントニアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B, AL/FP362B/FP362B, AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロントニアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

【0168】APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin1000を中心とするフォトジョイスシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフイー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0169】一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトフ

ァクトリーを用いてパソコン上で様々な加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0170】現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0171】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。但しこの実施例に限定されるものではない。

【0172】（実施例1）以下の乳剤調製で分散媒として用いたゼラチン-1～4は、以下の属性を持つゼラチンである。

【0173】ゼラチン-1：牛骨を原料とする、通常のアルカリ処理オセインゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基の化学修飾なし。

【0174】ゼラチン-2：ゼラチン-1の水溶液に、50℃、pH9.0の条件下で無水フタル酸を加えて化学反応させた後、残留するフタル酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基が化学修飾された数の割合95%。

【0175】ゼラチン-3：ゼラチン-1の水溶液に、50℃、pH9.0の条件下で無水トリメリット酸を加えて化学反応させた後、残留するトリメリット酸を除去して乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基が化学修飾された数の割合95%。

【0176】ゼラチン-4：ゼラチン-1に酵素を作用させて低分子量化し、平均分子量を15000にした後、酵素を失活させて乾燥させたゼラチン。ゼラチン中の-NH₂基の化学修飾なし。

【0177】上記のゼラチン-1～4は、全て脱イオン処理をした後、5%水溶液の35℃におけるpHが6.0となるように調整を行った。

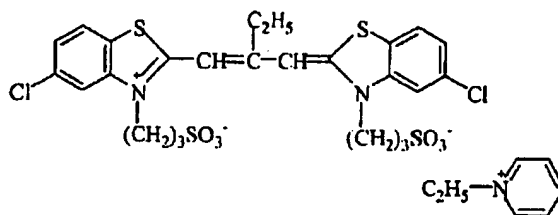
【0178】（乳剤A-1の調製）KBrを1.0g、前記のゼラチン-4を1.1g含む水溶液1300mLを35℃に保ち、攪拌した。（1st液調製）Ag-1水溶液（100mL中にAgNO₃を4.9g含有する）38mLと、X-1水溶液（100mL中にKBrを5.2g含有する）29mL、およびG-1水溶液（100mL中に前記のゼラチン-4を8.0g含有する）8.5mLをトリプルジェット法で、一定の流量で30秒間にわたり添加した（添加1）。その後、KBr6.5gを添加し、温度を75℃に昇温した。昇温後12分間の熟成工程を経た後、G-2水溶液（100mL中に前記のゼラチン-1を12.7g含有する）300mLを添加した。還元増感を施す場合には、ここで、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ジスルホン酸ジナトリウム水和物を2.1g、二酸化チオ尿素を0.002gを1分間づつ間隔を

あけて順次添加した。還元増感の有無しについては実施例の表に記載した。

【0179】次に、Ag-2水溶液（100mL中にAgNO₃を22.1g含有する）157mLと、X-2水溶液（100mL中にKBrを15.5g含有する）をダブルジェット法で39.2分間にわたり添加した。この時、Ag-2水溶液の添加は最終流量が初期流量の3.4倍になるように流量加速を行い、X-2水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが6.80を保つように行った（添加2）。次いで、Ag-3水溶液（100mL中にAgNO₃を32.0g含有する）329mLと、X-3水溶液（100mL中にKBrを21.5g、KIを1.2g含有する）をダブルジェット法で74.2分間にわたり添加した。この時、Ag-3水溶液の添加は最終流量が初期流量の1.6倍になるように流量加速を行い、X-3水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが6.80を保つように行った（添加3）。さらに、Ag-4水溶液（100mL中にAgNO₃を32.0g含有する）156mLと、X-4水溶液（100mL中にKBrを22.4g含有する）をダブルジェット法で17分間にわたり添加した。この時、Ag-4水溶液の添加は一定の流量で行い、X-4水溶液の添加は反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行った（添加4）。

【0180】その後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを0.0025g、G-3水溶液（100mL中に前記のゼラチン-1を12.0g含有する）125mLを、1分間づつ間隔をあけて順次添加した。次いでKBr 43.7gを添加し反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.00にしてから、AgI微粒子乳剤（100g中に平均粒径0.047μmのAgI微粒子を13.0g

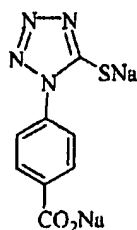
ExS-1



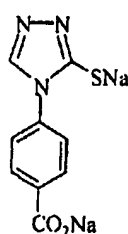
【0184】

【化14】

MER-1



MER-2



【0185】（乳剤A-2の調製）前記の乳剤A-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤

含有する）73.9gを添加し、その2分後から、Ag-4水溶液249mLと、X-4水溶液をダブルジェット法で添加した。この時Ag-4水溶液は一定の流量で9分間にわたって添加し、X-4水溶液は最初の3.3分間だけ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.00に保つように添加し、残りの5.7分間は添加をせず、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが最終的に8.4になるようにした（添加5）。その後、通常のプロキュレーション法により脱塩を行い、次いで、攪拌しながら水、NaOH、前記のゼラチン-1を添加し、56℃でpH6.4、pAg8.6になるように調整した。

【0181】得られた乳剤は、球相当径0.99μm、アスペクト比の粒子体積加重平均値が1.5であり、アスペクト比2以下のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が3.94モル%、平行な主平面が（111）面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は2.0モル%であった。

【0182】続いて、本発明の一般式（1）～一般式（3）の化合物（添加の有無は実施例の表に示した）、下記増感色素ExS-1、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレー尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、下記の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を4:1の比率で合計でハロゲン化銀1モル当たり3.6×10⁻⁴モル添加することにより化学増感を終了させた。乳剤A-1では、ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり3.21×10⁻⁴モルの時に最適に化学増感された。

【0183】

【化13】

A-2を調製した。

【0186】（1）（添加5）の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を133.0gとする。

【0187】（2）（添加5）のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.37分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.67分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径0.99μm、アスペクト比の粒子体積加重平均値が1.5であり、アスペクト比2以下のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が5.94モル%、平行な主平面が（111）面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAg

I含有量は5.9モル%であった。なお、乳剤A-2では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.21×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0188】(乳剤B-1の調製)前記の乳剤A-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤B-1を調製した。

【0189】(1)(添加2)のAg-2水溶液の添加を、添加液量を157mLとしたままで添加時間が33.6分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の3.4倍になるようにする。また、X-2水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.20を保つように行う。

【0190】(2)(添加3)のAg-3水溶液の添加を、添加液量を329mLとしたままで添加時間が63.6分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の1.6倍になるようにする。また、X-3水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.20を保つように行う。得られた乳剤は、球相当径 $0.99 \mu\text{m}$ 、アスペクト比の粒子体積加重平均値が2.1であり、アスペクト比2.1以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が3.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は2.0モル%であった。なお、乳剤B-1では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.39×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0191】(乳剤B-2の調製)前記の乳剤B-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤B-2を調製した。

【0192】(1)(添加5)の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を133.0gとする。

【0193】(2)(添加5)のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.37分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.67分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径 $0.99 \mu\text{m}$ 、アスペクト比の粒子体積加重平均値が2.1であり、アスペクト比3.1以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が5.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は6.2モル%であった。なお、乳剤B-2では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.39×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0194】(乳剤B-3の調製)前記の乳剤B-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤B-3を調製した。

【0195】(1)(添加2)のAg-2水溶液の添加

を、添加液量を157mLとしたままで添加時間が28分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の3.4倍になるようにする。また、X-2水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行う。

【0196】(2)(添加3)のAg-3水溶液の添加を、添加液量を329mLとしたままで添加時間が53分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の1.6倍になるようにする。また、X-3水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.52を保つように行う。得られた乳剤は、球相当径 $0.99 \mu\text{m}$ 、アスペクト比の粒子体積加重平均値が3.1であり、アスペクト比3.1以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が3.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は2.1モル%であった。なお、乳剤B-3では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.66×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0197】(乳剤B-4の調製)前記の乳剤B-3の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤B-4を調製した。

【0198】(1)(添加5)の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を133.0gとする。

【0199】(2)(添加5)のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.37分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.67分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径 $0.99 \mu\text{m}$ 、アスペクト比の粒子体積加重平均値が3.1であり、アスペクト比3.1以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が5.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は6.7モル%であった。なお、乳剤B-4では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 3.66×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0200】(乳剤B-5の調製)前記の乳剤B-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤B-5を調製した。

【0201】(1)75℃昇温後12分間の熟成工程を経た後に添加されるG-2水溶液中のゼラチンを前記のゼラチン-1からゼラチン-2に変更する。

【0202】(2)(添加2)のAg-2水溶液の添加を、添加液量を157mLとしたままで添加時間が2.4分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の3.4倍になるようにする。また、X-2水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.83を保つように行う。

【0203】(3) (添加3) のAg-3水溶液の添加を、添加液量を329mlとしたままで添加時間が42.4分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の1.6倍になるようにする。また、X-3水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.83を保つように行う。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が5.9であり、アスペクト比5.9以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が3.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は2.4モル%であった。なお、乳剤B-5では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり4.62 $\times 10^{-4}$ モルの時に最適に化学増感された。

【0204】(乳剤B-6の調製) 前記の乳剤B-5の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤B-6を調製した。

【0205】(1) (添加5) の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を133.0gとする。

【0206】(2) (添加5) のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.37分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.67分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が5.9であり、アスペクト比5.9以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が5.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は7.5モル%であった。なお、乳剤B-2では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり4.62 $\times 10^{-4}$ モルの時に最適に化学増感された。

【0207】(乳剤C-1の調製) 前記の乳剤A-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-1を調製した。

【0208】(1) 75 $^{\circ}$ C昇温後12分間の熟成工程を経た後に添加されるG-2水溶液中のゼラチンを前記のゼラチン-1からゼラチン-3に変更する。

【0209】(2) (添加2) のAg-2水溶液の添加を、添加液量を157mlとしたままで添加時間が14分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の3.4倍になるようにする。また、X-2水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.30を保つように行う。

【0210】(3) (添加3) のAg-3水溶液の添加を、添加液量を329mlとしたままで添加時間が27分間となるように添加流量を変更。流量加速は最終流量が初期流量の1.6倍になるようにする。また、X-3水溶液の添加は、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが

8.30を保つように行う。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が12.5であり、アスペクト比12.5以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が3.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は2.6モル%であった。なお、乳剤C-1では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり6.43 $\times 10^{-4}$ モルの時に最適に化学増感された。

【0211】(乳剤C-2の調製) 前記の乳剤C-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-2を調製した。

【0212】(1) (添加5) の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を93.7gとする。

【0213】(2) (添加5) のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.80分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を3.10分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が12.5であり、アスペクト比12.5以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が4.61モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は4.4モル%であった。なお、乳剤C-2では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり6.43 $\times 10^{-4}$ モルの時に最適に化学増感された。

【0214】(乳剤C-3の調製) 前記の乳剤C-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-3を調製した。

【0215】(1) (添加5) の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を113.2gとする。

【0216】(2) (添加5) のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.58分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.88分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が12.5であり、アスペクト比12.5以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が5.27モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は6.1モル%であった。なお、乳剤C-3では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり6.43 $\times 10^{-4}$ モルの時に最適に化学増感された。

【0217】(乳剤C-4の調製) 前記の乳剤C-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-4を調製した。

【0218】(1) (添加5) の2分前に添加するAgI

微粒子乳剤の添加量を133.0gとする。

【0219】(2)(添加5)のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.37分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.67分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が12.5であり、アスペクト比12.5以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上であり、AgI含有量の平均値が5.94モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は8.0モル%であった。なお、乳剤C-4では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 6.43×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0220】(乳剤C-5の調製)前記の乳剤C-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-5を調製した。

【0221】(1)(添加5)の2分前に添加するAgI微粒子乳剤の添加量を167.0gとする。

【0222】(2)(添加5)のAg-4水溶液の添加を、流量を変えずに添加時間を8.03分間に短縮し、X-4水溶液の添加時間を2.32分間に短縮する。得られた乳剤は、球相当径0.99 μ m、アスペクト比の粒子体積加重平均値が12.5であり、アスペクト比12.5以上のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以

上であり、AgI含有量の平均値が7.01モル%、平行な主平面が(111)面である平板状ハロゲン化銀粒子から成り、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量は11.0モル%であった。なお、乳剤C-5では、増感色素ExS-1の添加量がハロゲン化銀1モル当たり 6.43×10^{-4} モルの時に最適に化学増感された。

【0223】前記の乳剤A-1、A-2、B-1~B-6、C-1~C-5について400kVの透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの粒子においても平板粒子のフリンジ部に転位線が10本以上存在していることがわかった。

【0224】さらに、前記の乳剤A-1、A-2、B-1~B-6、C-1~C-5は、前記の乳剤調製における化学増感工程で増感色素ExS-1を添加し分光増感を行ったことにより、分光感度が最大となる波長が652nmである赤色感光性ハロゲン化銀乳剤となっている。

【0225】下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体の下記表1に示すような塗布条件で、前記の乳剤A-1、A-2、B-1~B-6、C-1~C-5の塗布を行った。

【0226】

【表1】

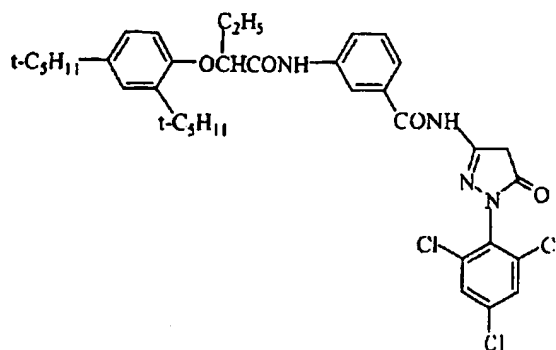
表-1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳剤…各種の乳剤

(銀 1.63×10^{-2} モル/ m^2)

・カブラー(2.28×10^{-3} モル/ m^2)



・トリクレジルフォスフェート (1.32g/ m^2)

・ゼラチン (3.24g/ m^2)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 (0.08g/ m^2)

・ゼラチン (1.80g/ m^2)

【0227】塗布する乳剤を表2のように変えることにより、試料101～126を作成した。

【0228】これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フィルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50(カットオフ波長が500nmである長波長光透過フィルター)と連続ウェッジを通して1/100秒間露光を行い、下記の現

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分5秒	38.0℃	15mL	10.3L
漂白	50秒	38℃	5mL	3.6L
定着(1)	50秒	38℃	—	3.6L
定着(2)	50秒	38℃	7.5mL	3.6L
安定(1)	30秒	38℃	—	1.9L
安定(2)	20秒	38℃	—	1.9L
安定(3)	20秒	38℃	30mL	1.9L
乾燥	1分30秒	60℃		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり(24Ex.1本相当)。

【0232】安定液は(3)→(2)→(1)への向流方式であり、定着液も(2)から(1)へ向流配管で接続されている。また、安定液(2)のタンク液を定着液(2)へ補充量相当15mLを流入している。更に、発色現像液は下記処方の発色現像液(A)補充液及び発色現像液(B)補充液をそれぞれ補充量相当12mLと3mLに分割して合計15mLとして補充している。なお、現像液

像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。

【0229】現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-362Bを用いて以下により行った。

【0230】処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【0231】

の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち込み量は何れも感光材料35mm幅1.1m当たり2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間は何れも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0233】以下に処理液の組成を示す。

【0234】

(発色現像液(A))	[タンク液]	[補充液]
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0g	4.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.4g	0.5g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)		
ヒドロキシルアミン	10.0g	15.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g	9.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0g	—
臭化カリウム	1.4g	—
ジエチレングリコール	10.0g	17.0g
エチレン尿素	3.0g	5.5g
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)		
アミノ]アニリン硫酸塩	4.7g	11.4g
炭酸カリウム	39g	59g
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(硫酸とKOHで調製)	10.05	10.50

上記タンク液は下記(発色現像液(B))混合後の組成を示す。

【0235】

(発色現像液(B))	[タンク液]	[補充液]
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0g	4.0g
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(硫酸とKOHで調製)	10.05	4.0

上記タンク液は前記(発色現像液(A))混合後の組成を示す。

【0236】

(漂白液)

[タンク液] [補充液]

1, 3-ジアミノプロパン四酢酸

第二鉄アンモニウム塩一水塩	120 g	180 g
臭化アンモニウム	50 g	70 g
コハク酸	30 g	50 g
マレイン酸	40 g	60 g
イミダゾール	20 g	30 g
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と硝酸で調製)	4.6	4.0。

【0237】

(定着液)	タンク液	補充液
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)	280 mL	1000 mL
重亜硫酸アンモニウム水溶液 (72%)	20 g	80 g
イミダゾール	5 g	45 g
1-メルカプト-2-(N, N-ジメチルアミノエチル)-テトラゾール	1 g	3 g
エチレンジアミン四酢酸	8 g	12 g
水を加えて	1 L	1 L
pH (アンモニア水と硝酸で調製)	7.0	7.0。

【0238】

(安定液)	[タンク液、補充液共通]
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03 g
p-ノニルフェノキシポリグリシドール (グリシドール平均重合度10)	0.4 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05 g
1, 2, 4-トリアゾール	1.3 g
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン	0.75 g
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.10 g
水を加えて	1.0 L
pH	8.5。

【0239】前記の方法で評価を行った結果を、下記の表2に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した(試料101の感度を100とした。))。

【0240】

【表2】

表 2

試料No	試料作成に用いた乳剤						乳剤添加の化合物		写真性能		備考
	乳剤 No.	7μ外 比	増感色素添 加量 (モル/銀1モル)	乳剤表面 のAgI含 有量(モル%)	1粒子当たり 10本以上の転 位線の有無	還元増感 の有無	化合物No.	添加量 (モル/銀1モル)	感度	かぶり 濃度	
No. 101	A-1	1.5	3.21×10 ⁻⁴	2.0	あり	なし	なし	—	100	0.25	比較例
No. 102	A-1	1.5	3.21×10 ⁻⁴	2.0	あり	なし	化合物 I-1	3.21×10 ⁻⁵	103	0.26	比較例
No. 103	A-2	1.5	3.21×10 ⁻⁴	5.9	あり	なし	なし	—	100	0.26	比較例
No. 104	A-2	1.5	3.21×10 ⁻⁴	5.9	あり	なし	化合物 I-1	3.21×10 ⁻⁵	102	0.27	比較例
No. 105	B-1	2.1	3.39×10 ⁻⁴	2.0	あり	なし	なし	—	103	0.28	比較例
No. 106	B-1	2.1	3.39×10 ⁻⁴	2.0	あり	なし	化合物 I-1	3.39×10 ⁻⁵	122	0.26	本発明
No. 107	B-2	2.1	3.39×10 ⁻⁴	6.2	あり	なし	なし	—	104	0.27	比較例
No. 108	B-2	2.1	3.39×10 ⁻⁴	6.2	あり	なし	化合物 I-1	3.39×10 ⁻⁵	119	0.26	本発明
No. 109	B-3	3.1	3.66×10 ⁻⁴	2.1	あり	なし	なし	—	110	0.28	比較例
No. 110	B-3	3.1	3.66×10 ⁻⁴	2.1	あり	なし	化合物 I-1	3.66×10 ⁻⁵	135	0.27	本発明
No. 111	B-4	3.1	3.66×10 ⁻⁴	6.7	あり	なし	なし	—	111	0.26	比較例
No. 112	B-4	3.1	3.66×10 ⁻⁴	6.7	あり	なし	化合物 I-1	3.66×10 ⁻⁵	132	0.29	本発明
No. 113	B-5	5.9	4.62×10 ⁻⁴	2.4	あり	なし	なし	—	135	0.27	比較例
No. 114	B-5	5.9	4.62×10 ⁻⁴	2.4	あり	なし	化合物 I-1	4.62×10 ⁻⁵	165	0.28	本発明
No. 115	B-6	5.9	4.62×10 ⁻⁴	7.5	あり	なし	なし	—	133	0.26	比較例
No. 116	B-6	5.9	4.62×10 ⁻⁴	7.5	あり	なし	化合物 I-1	4.62×10 ⁻⁵	163	0.27	本発明
No. 117	C-1	12.5	6.43×10 ⁻⁴	2.6	あり	なし	なし	—	160	0.25	比較例
No. 118	C-1	12.5	6.43×10 ⁻⁴	2.6	あり	なし	化合物 I-1	6.43×10 ⁻⁵	215	0.26	本発明

[0 2 4 1]

[表 2]

表 2 (つづき)

試料 No	試料作成に用いた乳剤						乳剤添加の化合物		写真性能		備考
	乳剤 No.	7μ外比	増感色素添加量 (モル/銀 1 モル)	乳剤表面の AgI 含有量 (モル%)	1 粒子当たり 10 本以上の転位線の有無	還元増感の有無	化合物 No.	添加量 (モル/銀 1 モル)	感度	加り温度	
No. 119	C-2	12.5	6.43×10^{-4}	4.4	あり	なし	なし	—	162	0.27	比較例
No. 120	C-2	12.5	6.43×10^{-4}	4.4	あり	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	215	0.25	本発明
No. 121	C-3	12.5	6.43×10^{-4}	6.1	あり	なし	なし	—	159	0.27	比較例
No. 122	C-3	12.5	6.43×10^{-4}	6.1	あり	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	207	0.26	本発明
No. 123	C-4	12.5	6.43×10^{-4}	8.0	あり	なし	なし	—	158	0.28	比較例
No. 124	C-4	12.5	6.43×10^{-4}	8.0	あり	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	204	0.29	本発明
No. 125	C-5	12.5	6.43×10^{-4}	11.0	あり	なし	なし	—	159	0.25	比較例
No. 126	C-5	12.5	6.43×10^{-4}	11.0	あり	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	194	0.26	本発明

試料 101 の感度を 100 とした。

【0242】表2の結果から以下の事柄が明らかである。アスペクト比=1.5の乳剤では本発明の化合物の感度アップ効果は小さいが、アスペクト比>2の乳剤では本発明の化合物の添加でカブリ濃度は上昇せずに感度アップ効果が大きく、アスペクト比が大きいほど効果が顕著であることが判る。一方、試料117~126から判るように、乳剤表面のAgI含有量は10モル%以下がより好ましく、5モル%以下が更に好ましいことが判る。

【0243】(実施例2)

(乳剤C-6、乳剤C-7、乳剤C-8の調製) 実施例

1の乳剤C-1の調製条件に対して、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-6を調製し、球相当径0.99μm、アスペクト比の平均値が12.5、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量が2.6モル%の乳剤C-6を得た。

【0244】(1) (添加5) におけるAgI微粒子乳剤は添加しない。

(2) (添加4) 及び (添加5) におけるX-4水溶液の組成を100mL中にKBrを21.8g、及びKIを0.81g含有する水溶液に変える。

【0245】実施例1の乳剤C-2の調製条件に対し

て、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-7を調製し、球相当径 $0.99\mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値が12.5、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量が4.4モル%の乳剤C-7を得た。

【0246】(1)(添加5)におけるAgI微粒子乳剤は添加しない。

(2)(添加4)及び(添加5)におけるX-4水溶液の組成を100mL中にKBrを21.4g、及びKIを1.37g含有する水溶液に変える。

【0247】実施例1の乳剤C-3の調製条件に対し、以下の変更を行った調製条件で乳剤C-8を調製し、球相当径 $0.99\mu\text{m}$ 、アスペクト比の平均値が12.5、XPSで測定されたハロゲン化銀粒子表面のAgI含有量が6.1モル%の乳剤C-8を得た。

【0248】(1)(添加5)におけるAgI微粒子乳剤

は添加しない。

(2)(添加4)及び(添加5)におけるX-4水溶液の組成を100mL中にKBrを21.0g、及びKIを1.91g含有する水溶液に変える。

【0249】前記の乳剤C-6～C-8について400kVの透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で観察したところ、いずれの粒子においても平板粒子のフリンジ部に転位線は10本未満で実質的に存在しないことがわかった。

【0250】実施例1と同様の塗布条件で、塗布する乳剤を表3のように変えることにより、試料201～212を作成した。実施例1と同様の現像処理を行い、写真性評価を行った。(実施例1の試料101の感度を100とした。)

【表4】

表 3

試料 No	試料作成に用いた乳剤						乳剤添加の化合物		写真性能		備考
	乳剤 No.	7A ¹ 外比	増感色素 添加量 (mg/銀1モル)	乳剤表面の AgI 含有量 (wt%)	1 粒子当たりの転位線の有無	還元増感の有無	化合物 No.	添加量 (mg/銀1モル)	感度	かぶり濃度	
No. 201	C-1	12.5	6.43×10^{-4}	2.6	10 本以上	なし	なし	—	160	0.25	比較例
No. 202	C-1	12.5	6.43×10^{-4}	2.6	10 本以上	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	215	0.26	本発明
No. 203	C-6	12.5	6.43×10^{-4}	2.6	10 本未満	なし	なし	—	70	0.29	比較例
No. 204	C-6	12.5	6.43×10^{-4}	2.6	10 本未満	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	72	0.28	比較例
No. 205	C-2	12.5	6.43×10^{-4}	4.4	10 本以上	なし	なし	—	162	0.27	比較例
No. 206	C-2	12.5	6.43×10^{-4}	4.4	10 本以上	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	215	0.25	本発明
No. 207	C-7	12.5	6.43×10^{-4}	4.4	10 本未満	なし	なし	—	66	0.24	比較例
No. 208	C-7	12.5	6.43×10^{-4}	4.4	10 本未満	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	69	0.25	比較例
No. 209	C-3	12.5	6.43×10^{-4}	6.1	10 本以上	なし	なし	—	159	0.27	比較例
No. 210	C-3	12.5	6.43×10^{-4}	6.1	10 本以上	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	207	0.26	本発明
No. 211	C-8	12.5	6.43×10^{-4}	6.1	10 本未満	なし	なし	—	62	0.29	比較例
No. 212	C-8	12.5	6.43×10^{-4}	6.1	10 本未満	なし	化合物 1-1	6.43×10^{-5}	63	0.27	比較例

試料 101 の感度を 100 とした。

【0251】表3の結果から以下の事柄が明らかである。試料201～212から判るように転位線が10本未満の乳剤では本発明の化合物の感度アップ効果はかなり小さいが、転位線が10本以上の乳剤では本発明の化合物の添加でカブリ濃度は上昇せずに感度アップ効果が大きいことが判る。

【0252】（実施例3）乳剤B-1を用い、本発明に

おいて用いる化合物の種類とその添加量を表4のように変えることにより、実施例1と同様の塗布条件で、試料301～320を作成した。実施例1と同様の現像処理を行い、写真性評価を行った（実施例1の試料101の感度を100とした。）。

【0253】

【表5】

表 4

試料 No	試料作成に用いた乳剤						乳剤添加の化合物		写真性能		備考
	乳剤 No.	72 μ 外比	増感色素添加量 (mg/銀 1 枚)	乳剤表面の AgI 含有量 (wt%)	1 粒子当たり 10 本以上の転位の有無	還元増感の有無	化合物 No.	増感色素に対する含有量 (wt%)	感度	加わり感度	
No. 301	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	なし	—	137	0.29	比較例
No. 302	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-1	1	195	0.25	本発明
No. 303	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-1	2	210	0.27	本発明
No. 304	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-1	5	218	0.27	本発明
No. 305	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-1	15	217	0.28	本発明
No. 306	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-1	25	206	0.26	本発明
No. 307	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-1	35	191	0.29	本発明
No. 308	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-2	10	218	0.25	本発明
No. 309	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-3	10	216	0.26	本発明
No. 310	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-6	10	212	0.28	本発明
No. 311	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-12	10	209	0.29	本発明
No. 312	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-14	10	207	0.26	本発明
No. 313	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-16	10	213	0.25	本発明
No. 314	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-4	10	192	0.26	本発明
No. 315	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-7	10	190	0.27	本発明
No. 316	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-8	10	199	0.26	本発明
No. 317	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-9	10	190	0.28	本発明
No. 318	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-11	10	195	0.25	本発明
No. 319	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-13	10	198	0.26	本発明
No. 320	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 I-18	10	197	0.24	本発明

試料 101 の感度を 100 とした。

【0254】表4の結果から以下の事柄が明らかである。試料301～307から判るように、本発明の化合物の添加量は増感色素の1モル%～25モル%の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有することが好ましく、更に好ましくは2モル%～15モル%であることが判る。試料308～320から判るように、本発明において用いる化合物の中では一般式(3)の化合物が更に好ましいことが判る。

【0255】(実施例4) 乳剤B-1、B-2で還元増

感の有無しの乳剤を調整し、本発明において用いる化合物の添加の有無を表5のように変えることにより、実施例1と同様の塗布条件で、試料401～408を作成した。実施例1と同様の現像処理を行い、写真性評価を行った(実施例1の試料101の感度を100とした。))。

【0256】

【表6】

表 5

試料No	試料作成に用いた乳剤						乳剤添加の化合物			写真性能		備考
	乳剤 No.	7x ⁺ 外比	増感色素 添加量 (モル/銀1モル)	乳剤表面の AgI 含有量 (モル%)	1粒子当たり10 本以上の転位 線の有無	還元増感 の有無	化合物 No.	添加量 (モル/銀1モ ル)	感度	かぶり 濃度		
No. 401	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	なし	なし	—	135	0.27	比較例	
No. 402	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	なし	化合物 1-1	4.62×10^{-5}	165	0.28	本発明	
No. 403	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	なし	—	137	0.29	比較例	
No. 404	B-5	5.9	4.62×10^{-4}	2.4	あり	あり	化合物 1-1	4.62×10^{-5}	220	0.28	本発明	
No. 405	B-6	5.9	4.62×10^{-4}	7.5	あり	なし	なし	—	133	0.26	比較例	
No. 406	B-6	5.9	4.62×10^{-4}	7.5	あり	なし	化合物 1-1	4.62×10^{-5}	163	0.27	本発明	
No. 407	B-6	5.9	4.62×10^{-4}	7.5	あり	あり	なし	—	136	0.28	比較例	
No. 408	B-6	5.9	4.62×10^{-4}	7.5	あり	あり	化合物 1-1	4.62×10^{-5}	209	0.27	本発明	

試料 101 の感度を 100 とした。

【0257】表5の結果から以下の事柄が明らかである。試料401～408から判るように、本発明の化合物は還元増感乳剤と組み合わせることが好ましいこと、乳剤表面のAgI含有量は5モル%以下がより好ましいことが判る。

【0258】（実施例5）本発明の従来技術で示したオニウム塩化合物を用いた公知特許について追試した。特開昭61-43740号、特開平6-242534号、特開平10-83040号の実施例1に記載された乳剤を調整し、化学増感工程として、本発明の化合物（添加の有無は実施例の表に示した）、実施例1と同様

の増感色素ExS-1、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN、N-ジメチルセレン尿素を順次添加し最適に化学増感を施した後、実施例1と同様の水溶性メルカプト化合物MER-1およびMER-2を4:1の比率で添加することにより化学増感を終了させた。400kVの透過型電子顕微鏡を用いて液体窒素温度で転位線を観察した。

【0259】実施例1と同様の塗布条件で、試料501～512を作成した。実施例1と同様の現像処理を行い、写真性評価を行った。各乳剤において本発明の化合物なしの試料の感度を100とし、本発明の化合物の添

加効果を評価した。

【0260】

【表7】

表 6

試料 No.	試料作成に用いた乳剤 乳剤 No.	1粒子当たり10 本以上の転位 線の有無	72h 外比	乳剤添加の化合物		写真性能		備考
				化合物 No.	増感色素に 対する添加 量 (tB%)	感度	かり 速度	
No. 501	本発明の乳剤 B-1 (還元増感あり)	あり	2.1	なし	—	100	0.27	比較例
No. 502	本発明の乳剤 B-1 (還元増感あり)	あり	2.1	化合物 I-1	10	118	0.28	本発明
No. 503	本発明の乳剤 B-1 (還元増感あり)	あり	2.1	化合物 I-1	25	117	0.27	本発明
No. 504	本発明の乳剤 B-1 (還元増感あり)	あり	2.1	化合物 I-1	100	114	0.29	本発明
No. 505	特開昭 61-43740 号、実施例 1 記載乳剤	なし	1.0	なし	—	100	0.29	比較例
No. 506	特開昭 61-43740 号、実施例 1 記載乳剤	なし	1.0	化合物 I-1	10	101	0.28	比較例
No. 507	特開昭 61-43740 号、実施例 1 記載乳剤	なし	1.0	化合物 I-1	25	102	0.26	比較例
No. 508	特開昭 61-43740 号、実施例 1 記載乳剤	なし	1.0	化合物 I-1	100	108	0.25	比較例
No. 509	特開平 6-242534 号、実施例 1 記載乳剤 A	なし	1.0	なし	—	100	0.25	比較例
No. 510	特開平 6-242534 号、実施例 1 記載乳剤 A	なし	1.0	化合物 I-1	10	102	0.24	比較例
No. 511	特開平 10-83040 号、実施例 1 記載乳剤 O	なし	1.0	なし	—	100	0.22	比較例
No. 512	特開平 10-83040 号、実施例 1 記載乳剤 O	なし	1.0	化合物 I-1	10	101	0.23	比較例

各乳剤の化合物なしの試料の感度を100とした。

【0261】表6の結果から以下の事柄が明らかである。

【0262】特開昭61-43740号では実施例1、第1表のようにオニウム塩化合物の添加量が増感色素よりも多い添加量で感度アップ効果が示されている。試料501～508のデータから判るように特開昭61-43740号の乳剤でのオニウム塩化合物の効果は添加量が増感色素の100モル%では若干の効果を有するものの、25モル%以下では感度アップ効果が非常に小さい

ことが判る。

【0263】試料509～512のデータから判るように、特開平6-242534号、特開平10-83040号の乳剤でのオニウム塩化合物添加での感度アップ効果は、本発明の乳剤に比べてかなり小さいことが判る。

【0264】(実施例6)以下の製法によりハロゲン化銀乳剤D～Rを調製した。

【0265】(乳剤Dの製法)フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7

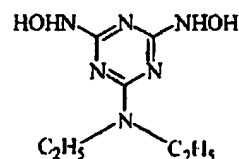
g、KBr 31.7 gを含む水溶液 42.2 Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、316.7 gを含む水溶液 1583 mLとKBr、221.5 g、実施例1のゼラチン-4を52.7 gを含む水溶液 1583 mLをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr 52.8 gを加えて、AgNO₃を398.2 gを含む水溶液 2485 mLとKBrを291.1 gを含む水溶液 2581 mLをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr、44.8 gを添加した。その後、40℃に昇温し、熟成した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-2を923 gとKBr、79.2 gを添加し、AgNO₃、5103 gを含む水溶液 15947 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して10分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.90に保った。水洗した後、実施例1のゼラチン-1を加えpH、5.7、pAg、8.8、乳剤1 kg当たりの銀換算の重量131.8 g、ゼラチン重量64.1 gに調整し、種乳剤とした。実施例1のゼラチン-2を46 g、KBr 1.7 gを含む水溶液 1211 mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9 g加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3 g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃を7.0 gを含む水溶液 67.6 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.15に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2 mgと二酸化チオ尿素2 mgを添加した後、AgNO₃を105.6 gを含む水溶液、328 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037 μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が27 mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.60に保った。AgNO₃を45.6 gを含む水溶液 121.3 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.60に保った。82℃に昇温し、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.80に調整した後、前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.33 g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃を66.4 g含む水溶液 206.2 mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.80に保った。水洗した後、実施例1のゼラチン-1を添加し40℃でpH、5.8、pAg、8.7に調整し、化合物1を添加し、60℃に昇温した。増感色素ExS-2およびExS-3を添加した

後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセロウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物2および化合物3を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1モルあたり10⁻¹から10⁻⁸モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0266】

【化15】

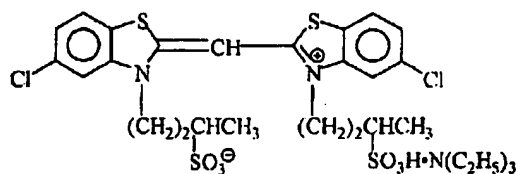
化合物1



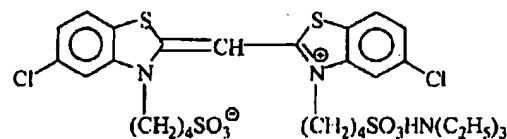
【0267】

【化16】

ExS-2



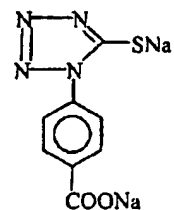
ExS-3



【0268】

【化17】

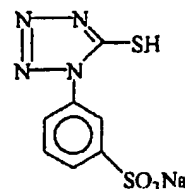
化合物2



【0269】

【化18】

化合物3



【0270】（乳剤Eの製法）実施例1のゼラチン-4を0.96 g、KBr、0.9 gを含む水溶液 1192 mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、1.49 gを含む水溶液 37.5 mLとKBrを1.05 g含む水溶液 37.5 mLをダブルジェット法で30秒間に渡

り添加した。KBrを1.2g添加した後、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-3を35g添加し、pHを7に調整した。二酸化チオ尿素6mgを添加した。AgNO₃、29gを含む水溶液116mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.15に保った。AgNO₃を110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、乳剤Dの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15.8mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.85に保った。AgNO₃を24.1gを含む水溶液96.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.85に保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム26mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.80に調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃を57gを含む水溶液228mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.75になるようにKBr水溶液で調整した。乳剤Dとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0271】（乳剤Fの製法）実施例1のゼラチン-2を1.02g、KBr0.9gを含む水溶液1192mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃、4.47gを含む水溶液、42mLとKBr、3.16g含む水溶液、42mLをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6g添加した後、63℃に昇温し熟成した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-3を41.2gとNaCl、18.5gを添加した。pHを7.2に調整した後、ジメチルアミンボラン、8mgを添加した。AgNO₃を26gを含む水溶液203mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.8倍になるように添加した。この時、反応容器内のバル

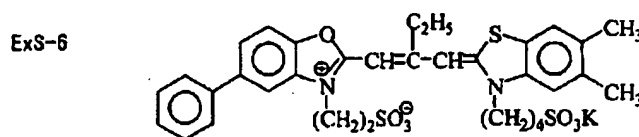
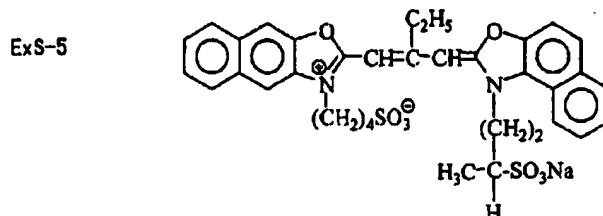
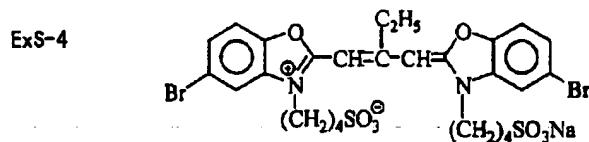
ク乳剤溶液のpAgを8.65に保った。AgNO₃を110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して24分間に渡り添加した。この時、乳剤Dの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2.3mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.50に保った。1Nのチオシアン酸カリウム水溶液10.7mLを添加した後、AgNO₃、24.1gを含む水溶液153.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.05に保った。KBr水溶液を添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.25に調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.4g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、57gを含む水溶液404mLを45分間に渡り添加した。この時、添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.65になるようにKBr水溶液で調整した。乳剤Dとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0272】（乳剤Gの製法）乳剤Fの調製において核形成時のAgNO₃添加量を2.3倍に変更した。そして、最終のAgNO₃を57gを含む水溶液404mLの添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが6.85になるようにKBr水溶液で調整するように変更した。それ以外は乳剤Fとほぼ同様にして調製した。

【0273】（乳剤Hの製法）実施例1の乳剤C-1の調製において、化学増感を行う前に、本発明の化合物（添加の有無は実施例の表に示した）を必要に応じて添加し、また化学増感の最初に添加される増感色素をExS-4、ExS-5およびExS-6の組み合わせに変更した。それ以外は乳剤C-3とほぼ同様にして調製した。なお、各増感色素の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり、ExS-4が 5.50×10^{-4} モル、ExS-5が 1.30×10^{-4} モル、ExS-6が 4.65×10^{-5} モルである。

【0274】

【化19】



【0275】（乳剤Iの製法）実施例1のゼラチン-4を0.75g、KBr, 0.9gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃を1.85gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。54℃に昇温し熟成した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-2を20g添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.9gを添加した。AgNO₃、27.4gを含む水溶液288mLとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、粒子サイズ0.03μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.40に保った。KBr、2.5gを添加した後、AgNO₃、87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが8.15になるようにKBr水溶液の添加を調整した。pHを7.3に調整し、二酸化チオ尿素、1mgを添加した。KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に調整した後、上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、66.4gを含む水溶液609mLを10分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。水洗した後、実施例1のゼラチン-1を添加し40℃でpH6.5、pAg、8.2に調整した。乳剤Hと同様に化学増感した。なお、増感色素の使用量は、ハロ

ゲン化銀1モル当たり、ExS-4が1.08×10⁻³モル、ExS-5が2.56×10⁻⁴モル、ExS-6が9.16×10⁻⁵モルである。

【0276】（乳剤Jの製法）実施例1のゼラチン-4を0.70g、KBr、0.9g、KI、0.175g、乳剤Dの調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを33℃に保ち、pHを1.8に調製し激しく攪拌した。AgNO₃を1.8gを含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。62℃に昇温し熟成した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-3を27.8g添加した。pHを6.3に調整した後、KBr、2.9gを添加した。AgNO₃、27.58gを含む水溶液270mLとKBr水溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時、実施例1のゼラチン-4の水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特願平8-207219号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ0.008μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.15に保った。KBr、2.6gを添加した後、AgNO₃を87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.30に保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.90になるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して反

応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.70にした。乳剤Dの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、66.4gを含む水溶液321mLを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.70に保った。乳剤Hとほぼ同様に水洗し、化学増感した。なお、増感色素の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり、ExS-4が 1.25×10^{-3} モル、ExS-5が 2.85×10^{-4} モル、ExS-6が 3.29×10^{-5} モルである。

【0277】(乳剤Kの製法)実施例1のゼラチン-1を17.8g、KBr、6.2g、KI、0.46gを含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、11.85gを含む水溶液とKBrを3.8g含む水溶液をダブルジェット法で45秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、実施例1のゼラチン-1を24.1g添加し、熟成した。熟成終了後、AgNO₃、133.4gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを7.60に保った。また添加開始10分後にK₂IrCl₆を0.1mg添加した。NaClを7g添加した後、AgNO₃を45.6g含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを6.90に保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29mg含む水溶液100mLを添加した。KBrを14.4g添加した後、乳剤Dの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.3g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃を42.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを6.90に保った。乳剤Hとほぼ同様に水洗し、化学増感した。なお、増感色素の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり、ExS-4が 5.79×10^{-4} モル、ExS-5が 1.32×10^{-4} モル、ExS-6が 1.52×10^{-5} モルである。

【0278】(乳剤Lの製法)乳剤Kの調製において核形成時の温度を35℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。なお、増感色素の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり、ExS-4が 9.66×10^{-4} モル、ExS-5が 2.20×10^{-4} モル、ExS-6が 2.54×10^{-5} モルである。

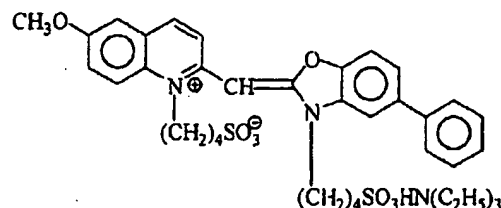
【0279】(乳剤Mの製法)実施例1のゼラチン-4を0.75g、KBr、0.9gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、0.34gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一

定に保った。54℃に昇温し熟成した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-2を20gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.9gを添加した。二酸化チオ尿素、3mgを添加した後、AgNO₃、28.8gを含む水溶液288mLとKBr水溶液をダブルジェット法で58分間に渡り添加した。この時、粒子サイズ0.03μのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.40に保った。KBr、2.5gを添加した後、AgNO₃、87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して69分間に渡り添加した。この時、上述のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で27分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを8.15になるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に調整した後、上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、66.4gを含む水溶液609mLを11分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr水溶液で反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.50に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH6.5、pAg、8.2に調整し、56℃に昇温した。増感色素ExS-4およびExS-7を添加し、その後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N、N-ジメチルセレンオウレアを添加し熟成し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物3および化合物4を添加した。なお、増感色素の使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり、ExS-4が 3.69×10^{-4} モル、ExS-7が 8.19×10^{-4} モルである。

【0280】

【化20】

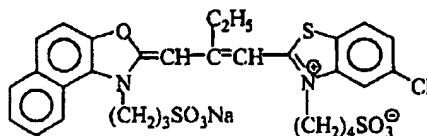
ExS-7



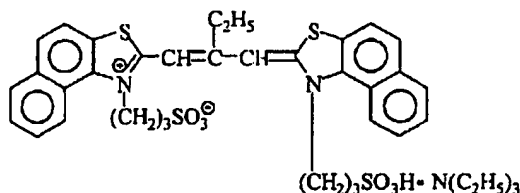
【0281】(乳剤Nの製法)実施例1のゼラチン-2を0.38g、KBrを0.9g含む水溶液1200mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃を1.03gを含む水溶液とKBrを0.88g、KIを0.09gを含む水溶液をダブルジェット法

で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、実施例1のゼラチン-3を12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.99g、NaCl、6.2gを添加した。AgNO₃を27.3g含む水溶液60.7mLとKBr水溶液をダブルジェット法で39分間に渡り添加した。この時、反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.05に保った。AgNO₃、65.6gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して46分間に渡り添加した。この時、乳剤Dの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.05に保った。二酸化チオ尿素、1.5mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で16分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.70になるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸

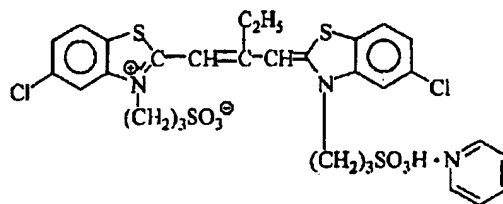
ExS-8



ExS-9



ExS-10



【0283】（乳剤Oの製法）乳剤Nの調製において、核形成時に添加するAgNO₃の量を1.96gに、KBrの量を1.67gに、KIの量を0.172gにそれぞれ変更し、また、化学増感時の温度を58℃から61℃に変更した。それ以外は、乳剤Nとほぼ同様にして調製した。

【0284】（乳剤Pの製法）実施例1のゼラチン-4を4.9g、KBr、5.3gを含む水溶液1200mLを40℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、8.75gを含む水溶液27mLとKBr、6.45gを含む水溶液36mLを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。75℃に昇温した後、AgNO₃、6.9gを含む水溶液21mLを2分間に渡り添加した。NH₄NO₃、26g、1N、NaOH、56mLを順次、添加した後、熟成

ナトリウム2mgを添加した後、KBrを添加して反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgを9.80に調整した。上述のAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃、88.5gを含む水溶液300mLを10分間に渡り添加した。添加終了時の反応容器内のバルク乳剤溶液のpAgが7.40になるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、実施例1のゼラチン-1を添加し40℃でpH6.5、pAg、8.2に調整し、58℃に昇温した。本発明の化合物（添加の有無は実施例の表に示した）を必要に応じて添加し、増感色素ExS-8、ExS-9およびExS-10を添加した後、K₂IrCl₆、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N、N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物3および化合物4を添加した。

【0282】

【化21】

した。熟成終了後pHを4.8に調製した。AgNO₃、141gを含む水溶液438mLとKBrを102.6g含む水溶液458mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。55℃に降温した後、AgNO₃を7.1gを含む水溶液240mLとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、4mgとK₂IrCl₆、0.05mg添加した。AgNO₃、57.2gを含む水溶液177mLとKBr、40.2gを含む水溶液、223mLを8分間に渡ってダブルジェット法で添加した。乳剤Nとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0285】（乳剤QおよびRの製法）乳剤Kまたは乳剤Lとほぼ同様にして調製した。但し化学増感は乳剤O

とほぼ同様の方法で行った。

【0286】前記のハロゲン化銀乳剤の特性値を表7にまとめて示した。表面ヨード含有率はXPSにより下記の如く調べることができる。試料を 1×10^{-5} torr 移管の真空中で -115°C まで冷却し、プローブX線としてMgK α をX線源電圧8kV、X線電流20mAで照射し、Ag3d5/2、Br3d、I3d5/2電子に

ついて測定し、測定されたピークの積分強度を感度因子で補正し、これらの強度比から表面のヨード含有率を求めた。なお、前記の乳剤D～Rのハロゲン化銀粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高压電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0287】

【表8】

表 7

乳 剤 No	円相当径 (μm) 変動係数 (%)	厚み (μm) 変動係数 (%)	7 \times 6 $^{\circ}$ 外比 変動係数 (%)	平板 度	双晶面間隔 (μm) 変動係数 (%)	主平面(111)面の 平板粒子が全投影 面積に占める割合 (%)	側面での (100)面 比率(%)	AgI 含量 (\pm %) 変動係数 (%)	AgCl 含量 (\pm %)	表面 AgI 含量 (\pm %)
D	1.98 23	0.198 28	10 36	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
E	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	93	22	11 16	0	3.6
F	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	93	18	4 8	1	1.8
G	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
H	2.01 18	0.161 18	12.5 21	78	0.011 23	99	23	3.9 5	0	2.6
I	1.54 26	0.077 18	20 33	260	0.013 26	99	23	7 7	0	2.5
J	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
K	0.44 16	0.220 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1.0
L	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1.0

【0288】

【表9】

表 7 (つづき)

乳剤 No.	円相当径 (μm) 変動係数 (%)	厚み (μm) 変動係数 (%)	7 \times 6 \times 外比 変動係数 (%)	平板度	双晶面間隔 (μm) 変動係数 (%)	主平面(111) 面の平板粒 子が全投影 面積に占め る割合(%)	側面での (100)面 比率(%)	AgI 含量 (wt%) 変動係数 (%)	AgCl 含量 (wt%)	表面 AgI 含量 (wt%)
M	2.25 31	0.107 19	21 34	197	0.013 33	99	20	7.2 7	0	2.4
N	2.38 20	0.138 20	17 23	125	0.013 19	98	23	5 6	1	1.6
O	1.83 18	0.122 20	15 22	123	0.012 19	98	23	5 6	1	1.8
P	0.84 17	0.120 18	7 19	58	0.013 16	99	25	3 7	0	2.7
Q	0.44 17	0.220 13	2 12	9	0.013 18	88	42	2 6	2	1.0
R	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	46	1 6	2	0.5
S	0.07 ---	0.070 ---	1 ---	---	---	---	---	1 ---	0	---
T	0.07 ---	0.070 ---	1 ---	---	---	---	---	0.9 ---	0	---

【0289】1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0290】ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P, 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μm のPEN (ポ

リエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0291】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼ

ラチン0.1 g/m²、ソウジウムα-スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01 g/m²、サリチル酸0.04 g/m²、p-クロロフェノール0.2 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.012 g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02 g/m²の下塗液を塗布して(10 cc/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

【0292】3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0293】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 Ω・cmの微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径約0.08 μm)を0.2 g/m²、ゼラチン0.05 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.02 g/m²、ポリ(重合度10)オキシエチレン-p-ノニルフェノール0.005 g/m²及びレゾルシンと塗布した。

【0294】3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆処理されたコバルト-γ-酸化鉄(比表面積43 m²/g、長軸0.14 μm、単軸0.03 μm、飽和磁化89 emu/g、Fe²⁺/Fe³⁺=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている)0.06 g/m²をジアセチルセルロース1.2 g/m²(酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤としてC₂H₅C(CH₂OCONH-C₆H₃(CH₃)NCO)₃0.3 g/m²を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2 μmの磁気記録層を得た。マツト剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と3-ポリ(重合度15)オキシエチレン-プロ

ExC: シアンカプラー

ExM: マゼンタカプラー

ExY: イエローカプラー

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられている。これらの化学式は後掲されている。)各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

沃臭化銀乳剤T

ゼラチン

ExC-1

ExC-3

Cpd-2

HBS-1

ピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ(0.15 μm)をそれぞれ10 mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層のDBの色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 emu/g、保磁力7.3×10⁴ A/m、角形比は65%であった。

【0295】3-3) 滑り層の調整

ジアセチルセルロース(25 mg/m²)、C₆H₁₃CH(OH)C₁₀H₂₀COOC₄₀H₈₁(化合物a, 6 mg/m²)/C₅₀H₁₀₁O(CH₂CH₂O)₁₆H(化合物b, 9 mg/m²)混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で熔融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル(10倍量)に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物(平均粒径0.01 μm)にしてから添加した。マツト剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と研磨剤の3-ポリ(重合度15)オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆された酸化アルミ(0.15 μm)をそれぞれ15 mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分行った(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。滑り層は、動摩擦係数0.06(5 mmφのステンレス硬球、荷重100 g、スピード6 cm/分)、静摩擦係数0.07(クリップ法)、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【0296】4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料を作成した。

【0297】(感光層の組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0298】

銀 0.155

銀 0.01

0.87

0.002

0.002

0.001

0.004

【0299】	HB S-2		0. 002。
	第2層 (第2ハレーション防止層)		
	黒色コロイド銀	銀	0. 011
	ゼラチン		0. 407
	Ex M-1		0. 050
	Ex F-1		2. 0×10 ⁻³
	HB S-1		0. 074
	固体分散染料 Ex F-2		0. 014
	固体分散染料 Ex F-3		0. 020。
【0300】	第3層 (中間層)		
	沃臭化銀乳剤 S		0. 020
	Ex C-2		0. 022
	ポリエチルアクリレートラテックス		0. 085
	ゼラチン		0. 294。
【0301】	第4層 (低感度赤感乳剤層)		
	沃臭化銀乳剤 R	銀	0. 065
	沃臭化銀乳剤 Q	銀	0. 258
	Ex C-1		0. 109
	Ex C-3		0. 044
	Ex C-4		0. 072
	Ex C-5		0. 011
	Ex C-6		0. 003
	Cp d-2		0. 025
	Cp d-4		0. 025
	HB S-1		0. 17
	ゼラチン		0. 80。
【0302】	第5層 (中感度赤感乳剤層)		
	沃臭化銀乳剤 P	銀	0. 21
	沃臭化銀乳剤 O	銀	0. 62
	Ex C-1		0. 14
	Ex C-2		0. 026
	Ex C-3		0. 020
	Ex C-4		0. 12
	Ex C-5		0. 016
	Ex C-6		0. 007
	Cp d-2		0. 036
	Cp d-4		0. 028
	HB S-1		0. 16
	ゼラチン		1. 18。
【0303】	第6層 (高感度赤感乳剤層)		
	沃臭化銀乳剤 N	銀	1. 47
	Ex C-1		0. 18
	Ex C-3		0. 07
	Ex C-6		0. 029
	Ex C-7		0. 010

ExY-5	0.008
Cpd-2	0.046
Cpd-4	0.077
HBS-1	0.25
HBS-2	0.12
ゼラチン	2.12。

【0304】

第7層 (中間層)

Cpd-1	0.089
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.83
ゼラチン	0.84。

【0305】

第8層 (赤感層へ重層効果を与える層)

沃臭化銀乳剤M	銀	0.560
Cpd-3		0.020
Cpd-4		0.030
ExM-2		0.096
ExM-3		0.028
ExY-1		0.031
ExG-1		0.006
HBS-1		0.085
HBS-3		0.003
ゼラチン		0.58。

【0306】

第9層 (低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤L	銀	0.39
沃臭化銀乳剤K	銀	0.28
沃臭化銀乳剤J	銀	0.35
ExM-2		0.36
ExM-3		0.045
ExG-1		0.005
Cpd-3		0.010
HBS-1		0.28
HBS-3		0.01
HSB-4		0.27
ゼラチン		1.39。

【0307】

第10層 (中感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤I	銀	0.45
ExC-6		0.009
ExM-2		0.031
ExM-3		0.029
ExY-1		0.006
ExM-4		0.028
ExG-1		0.005
Cpd-3		0.006
HBS-1		0.064
HBS-3		2.1×10 ⁻³

【0308】

ゼラチン		0. 44。
第11層 (高感度緑感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤H	銀	0. 99
ExC-6		0. 004
ExM-1		0. 016
ExM-3		0. 036
ExM-4		0. 020
ExM-5		0. 004
ExY-5		0. 003
ExM-2		0. 013
ExG-1		0. 005
Cpd-3		0. 004
Cpd-4		0. 007
HBS-1		0. 18
ポリエチルアクリレトラテックス		0. 099
ゼラチン		1. 11。

【0309】

第12層 (イエローフィルター層)		
黄色コロイド銀	銀	0. 010
Cpd-1		0. 16
油溶性染料ExF-5		0. 010
固体分散染料ExF-6		0. 020
HBS-1		0. 082
ゼラチン		1. 057。

【0310】

第13層 (低感度青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤G	銀	0. 18
沃臭化銀乳剤E	銀	0. 20
沃臭化銀乳剤F	銀	0. 07
ExC-1		0. 041
ExC-8		0. 012
ExY-1		0. 035
ExY-2		0. 71
ExY-3		0. 10
ExY-4		0. 005
Cpd-2		0. 10
Cpd-3		4. 0×10 ⁻³
HBS-1		0. 24
ゼラチン		1. 41。

【0311】

第14層 (高感度青感乳剤層)		
沃臭化銀乳剤D	銀	0. 75
ExC-1		0. 013
ExY-2		0. 31
ExY-3		0. 05
ExY-6		0. 062
Cpd-2		0. 075
Cpd-3		1. 0×10 ⁻³
HBS-1		0. 10

ゼラチン		0.91。
【0312】		
第15層(第1保護層)		
沃臭化銀乳剤S	銀	0.30
UV-1		0.21
UV-2		0.13
UV-3		0.20
UV-4		0.025
F-18		0.009
HBS-1		0.12
HBS-4		5.0×10^{-2}
ゼラチン		2.3。

【0313】

第16層(第2保護層)	
H-1	0.40
B-1(直径1.7 μ m)	5.0×10^{-2}
B-2(直径1.7 μ m)	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75。

【0314】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【0315】有機固体分散染料の分散物の調製

下記、ExF-3を次の方法で分散した。即ち、水21.7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0.5gとを700mLのポットミルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm)500mLを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒

径は0.44 μ mであった。

【0316】同様にして、ExF-4の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.24 μ m、0.45 μ m、0.52 μ mであった。ExF-2は欧州特許出願公開(EP)第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

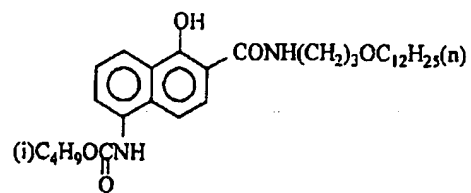
【0317】ExF-6の固体分散物を以下の方法で分散した。水を18%含むExF-6のウェットケーキ2800gに4.0Kgの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、ExF-6の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5L/minで8時間粉碎した。

【0318】上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

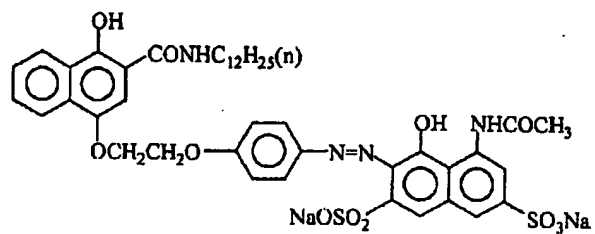
【0319】

【化22】

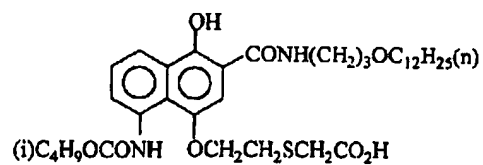
ExC-1



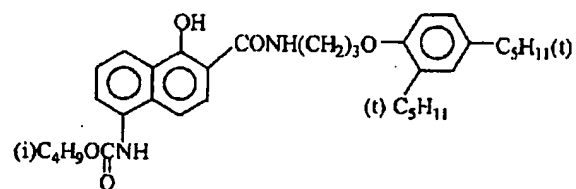
ExC-2



ExC-3



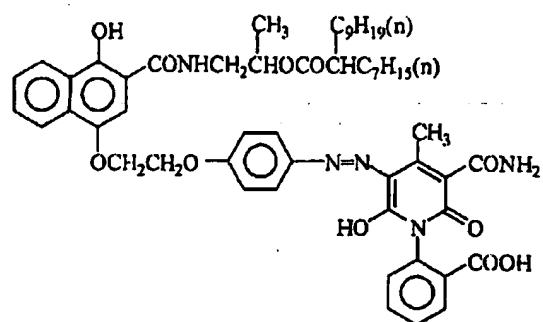
ExC-4



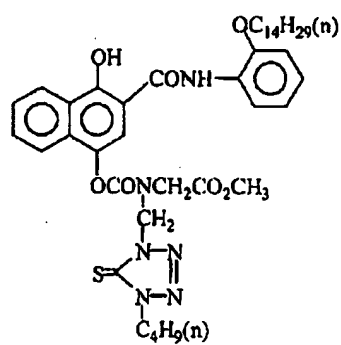
【 0 3 2 0 】

【 化 2 3 】

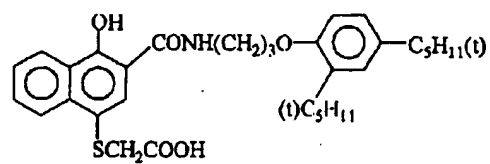
ExC-5



ExC-6



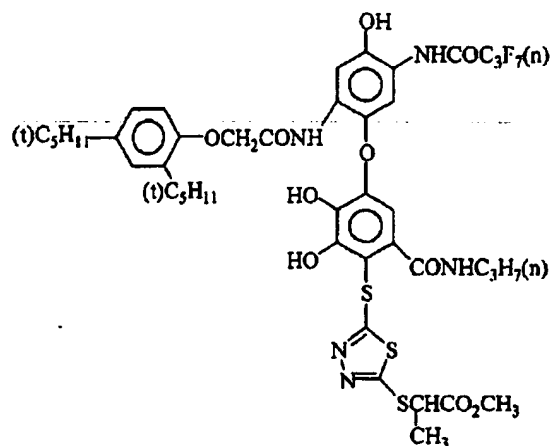
ExC-7



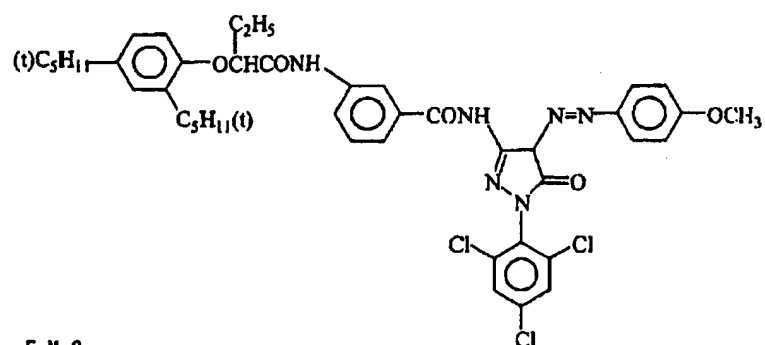
【 0 3 2 1 】

【 化 2 4 】

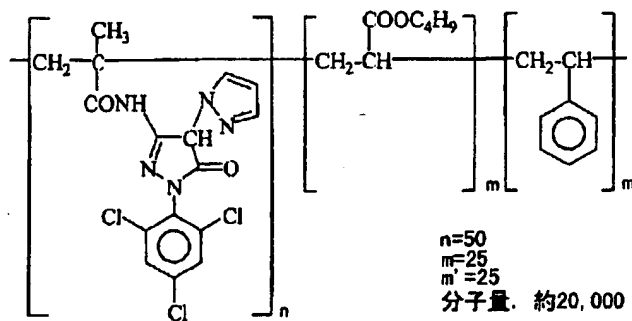
ExC-8



ExM-1



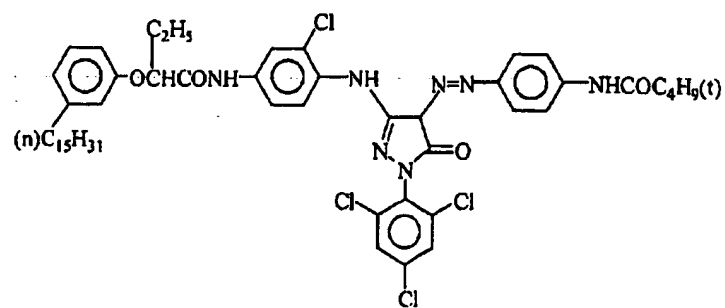
ExN-2



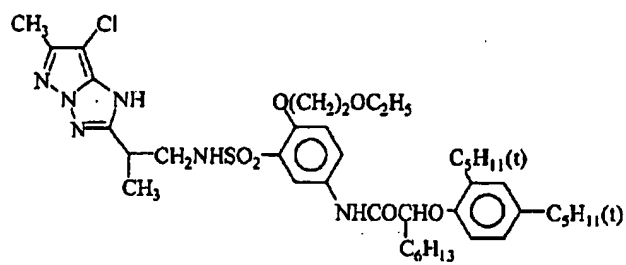
【0 3 2 2】

【化25】

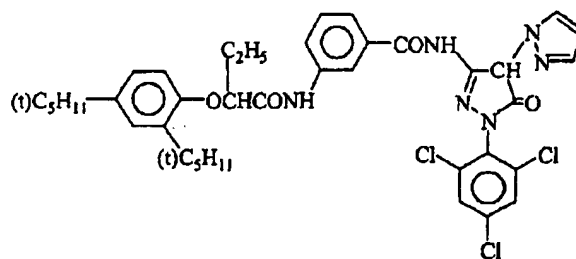
ExM-3



ExM-4



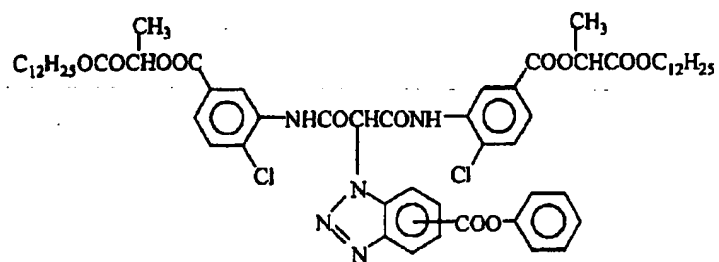
ExM-5



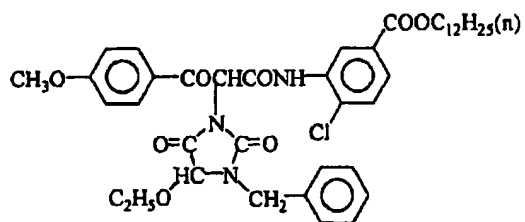
【 0 3 2 3 】

【化 2 6】

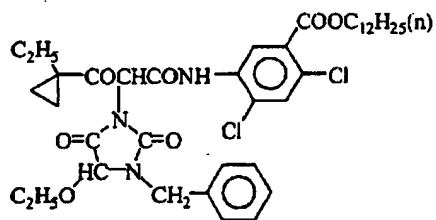
ExY-1



ExY-2



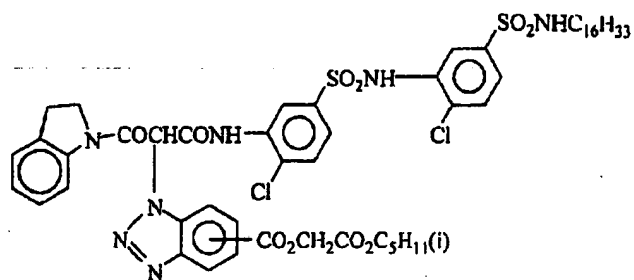
ExY-3



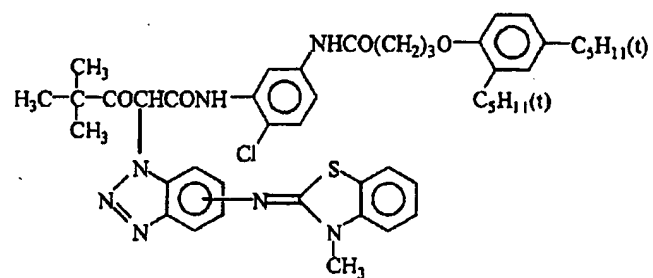
【 0 3 2 4 】

【 化 2 7 】

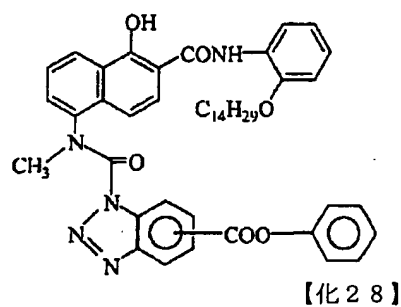
ExY-4



ExY-5



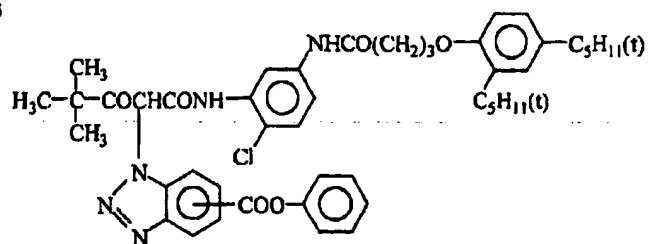
ExG- 1



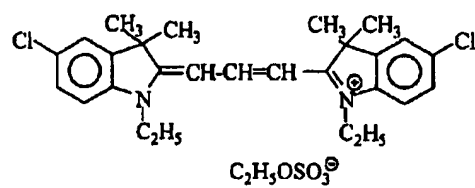
【 0 3 2 5 】

【化 2 8】

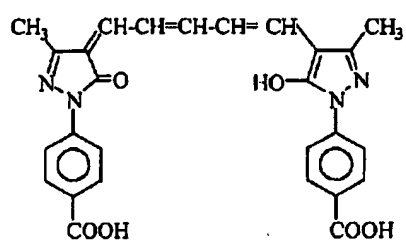
ExY-6



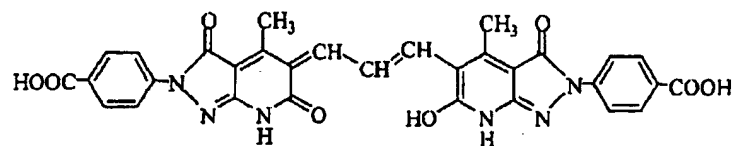
ExF-1



ExF-2

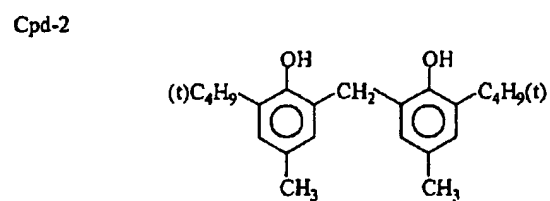
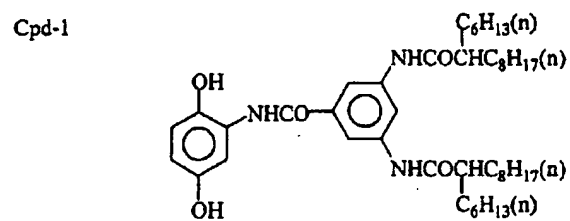
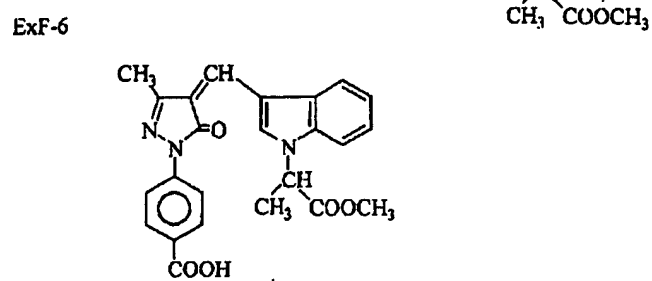
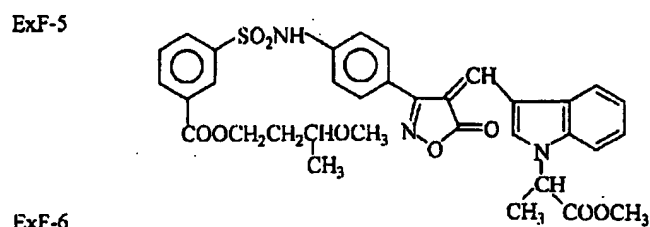
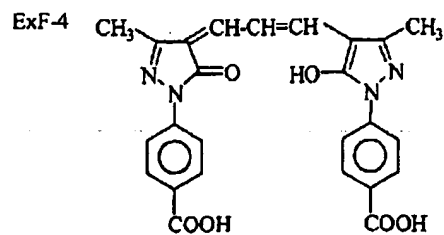


ExF-3



【 0 3 2 6 】

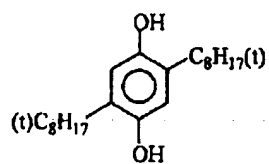
【 化 2 9 】



【 0 3 2 7 】

【 化 3 0 】

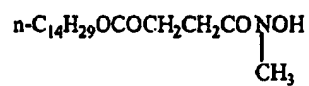
Cpd-3



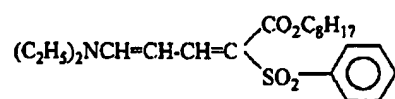
【 0 3 2 8 】

【 化 3 1 】

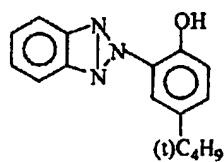
Cpd-4



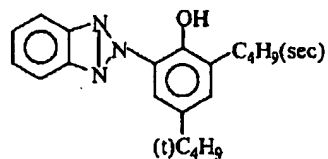
UV-1



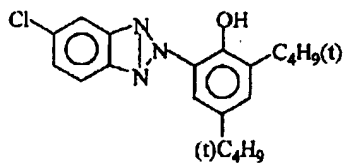
UV-2



UV-3



UV-4



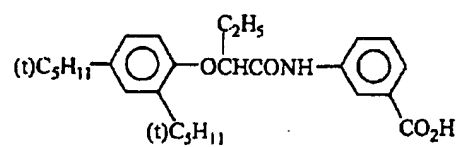
HBS-1

トリクレジルホスフェート

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



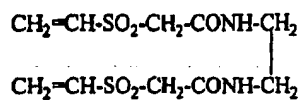
HBS-4

トリ (2 - エチルヘキシル) ホスフェート

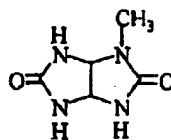
【 0 3 2 9 】

【 化 3 2 】

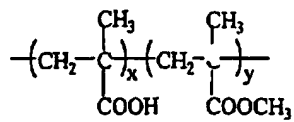
H-1



S-1

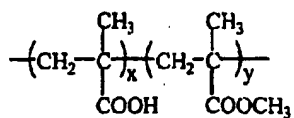


B-1

 $x/y=10/90$ (重量比)

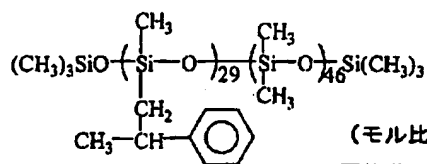
平均分子量：約35,000

B-2

 $x/y=40/60$ (重量比)

平均分子量：約20,000

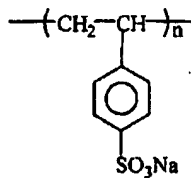
B-3



(モル比)

平均分子量：約8,000

B-4

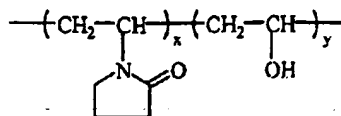


平均分子量：約750,000

【0330】

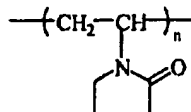
【化33】

B-5

 $x/y=70/30$ (重量比)

平均分子量：約17,000

B-6



平均分子量：約10,000

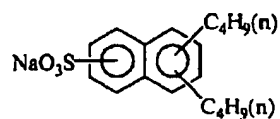
W-1



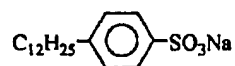
W-2

 $n=2\sim4$

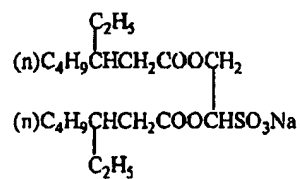
W-3



W-4



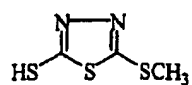
W-5



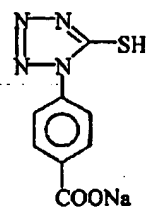
【0331】

【化34】

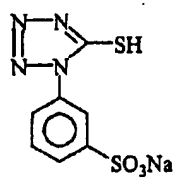
F-1



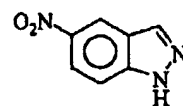
F-2



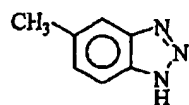
F-3



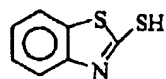
F-4



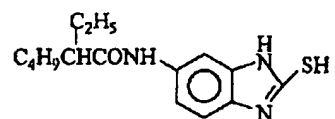
F-5



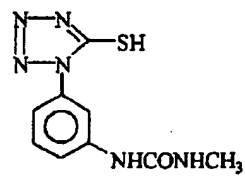
F-6



F-7



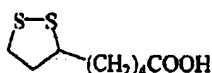
F-8



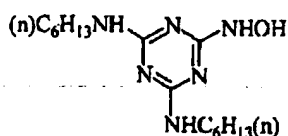
【 0 3 3 2 】

【 化 3 5 】

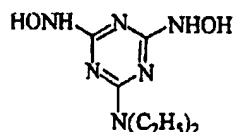
F-9



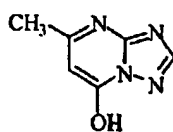
F-10



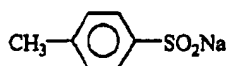
F-11



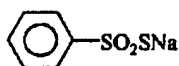
F-12



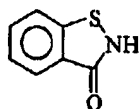
F-13



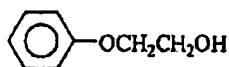
F-14



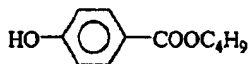
F-15



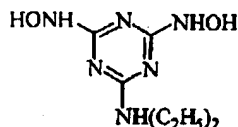
F-16



F-17



F-18



【0333】（各試料の作成）乳剤H、乳剤Nの調製における本発明の化合物の添加の有無、添加量を実施例の表に記した。

【0334】これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0335】処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【0336】

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5L
水 洗	30秒	38.0℃	17 mL	3L
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3L
安定 (2)	20秒	38.0℃	15 mL	3L
乾 燥	1分30秒	60.0℃		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）。

【0337】安定液及び定着液は（2）から（1）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（2）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であ

り、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0338】上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0339】以下に処理液の組成を示す。

【0340】

（発色現像液）

ジエチレントリアミン五酢酸
カテコール-3, 5-ジスルホン酸
ジナトリウム

タンク液 (g)	補充液 (g)
3.0	3.0
0.3	0.3

亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
炭酸カリウム	39. 0	39. 0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スル ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1. 5	2. 0
臭化カリウム	1. 3	0. 3
沃化カリウム	1. 3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3 a, 7-テトラザインデン	0. 05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
2-メチル-4- [N-エチル-N- (β-ヒドロキシエチル) アミノ] アニリン硫酸塩	4. 5	6. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10. 05	10. 18。

【0341】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二 鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0。

【0342】 (定着 (1) タンク液) 上記漂白タンク液 6. 8)。

と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液 (pH

【0343】

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240 mL	720 mL
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7. 4	7. 45。

【0344】 (水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ローマアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3m

g/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6. 5~7. 5の範囲にあった。

【0345】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0. 03
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル (平均重合度10)		0. 2
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0. 10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0. 05
1, 2, 4-トリアゾール		1. 3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1- イルメチル) ピペラジン		0. 75
水を加えて		1. 0 L

pH

【0346】乳剤Hは、1粒子当たり10本以上の転位線を有し、アスペクト比は12.5であり、乳剤表面のAgI含有量は2.6%であり還元増感を施した乳剤であり、本発明の化合物の添加の有無、添加量を実施例の表8、表9に記した。乳剤Nは、1粒子当たり10本以上の転位線を有し、アスペクト比は17であり、乳剤表面のAgI含有量は2.4%であり還元増感を施した乳剤であり、本発明の化合物の添加の有無、添加量を実施例の表8、表9に記した。

【0347】試料601～608について処理済の試料を赤色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。得られた結果を下記表8に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した（試料601の感度を100とした。）。

【0348】

【表10】

表 8

試料 No	高感度緑感乳剤層：乳剤H		高感度赤感乳剤層：乳剤N		赤色フィルターでの写真性能		備考
	化合物 No.	増感色素に対する添 加量(%)	化合物 No.	増感色素に対する添 加量(%)	感度	かぶり濃度	
No. 601	なし	—	なし	—	100	0.35	比較例
No. 602	なし	—	化合物 I-1	5	135	0.33	本発明
No. 603	なし	—	化合物 I-25	5	129	0.32	本発明
No. 604	なし	—	化合物 I-12	5	127	0.36	本発明
No. 605	なし	—	化合物 I-14	5	127	0.34	本発明
No. 606	なし	—	化合物 I-7	5	117	0.35	本発明
No. 607	なし	—	化合物 I-8	5	118	0.33	本発明
No. 608	なし	—	化合物 I-15	5	119	0.36	本発明

試料601の感度を100とした。

【0349】表8から明らかなように、本発明の化合物を用いることにより感度アップ効果が大いことが判る。特に、一般式(3)の化合物が更に好ましいことが判る。

【0350】試料701～708について処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。得られた結果を下記表9に示す。感度はかぶり濃度プラス0.2の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した（試料701の感度を100とした。）。

8. 5。

【0351】

【表11】

試料 No	高感度緑感乳剤層：乳剤H		高感度赤感乳剤層：乳剤N		緑色フィルターでの写真性能		備考
	化合物 No.	増感色素に対する添加量 (tB%)	化合物 No.	増感色素に対する添加量 (tB%)	感度	カブリ濃度	
No.701	なし	—	なし	—	100	0.35	比較例
No.702	化合物 I-1	5	なし	—	110	0.34	本発明
No.703	化合物 I-25	5	なし	—	109	0.36	本発明
No.704	化合物 I-12	5	なし	—	108	0.37	本発明
No.705	化合物 I-14	5	なし	—	109	0.35	本発明
No.706	化合物 I-7	5	なし	—	105	0.34	本発明
No.707	化合物 I-8	5	なし	—	106	0.36	本発明
No.708	化合物 I-15	5	なし	—	105	0.33	本発明

試料701の感度を100とした。

【0352】表9から明らかなように、本発明の化合物を用いることにより感度アップ効果を有することが判る。しかし、表9で示した乳剤Hの緑色感光性乳剤での効果よりも、表8で示した乳剤Nの赤色感光性乳剤での効果の方がより大きいことが判る。

【0353】（実施例7）特開平9-5912号記載の実施例2の試料201の作製法において、第6層の高感度赤感乳剤層の乳剤を変更した以外は同じ方法で全重層ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料801～808

を作製した。第6層の乳剤調製の化学増感工程において、化学増感工程の最初に表10に示したように本発明の化合物を添加した（添加の有無、添加量は表10参照）。作製した試料を白色光源を用い1/100秒のウェッジ露光をした後、特開平9-5912号記載の実施例1と同じ処理、センシトメリーを行った。第6層の感度はシアン濃度2.0に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した。試料801の感度を100とした。

【0354】

【表12】

試料 No	特開平9-5912号記載の実施例2の試料201の第6層乳剤：高感度赤感乳剤層				写真性能	備考
	化合物 No.	増感色素に対する添加量 (tB%)	72A°外比.	1粒子当たり10本以上の転位線の有無		
No.801	なし	—	7.1	あり	100	比較例
No.802	化合物 I-1	5	7.1	あり	130	本発明
No.803	化合物 I-25	5	7.1	あり	128	本発明
No.804	化合物 I-12	5	7.1	あり	125	本発明
No.805	化合物 I-14	5	7.1	あり	123	本発明
No.806	化合物 I-7	5	7.1	あり	112	本発明
No.807	化合物 I-8	5	7.1	あり	113	本発明
No.808	化合物 I-15	5	7.1	あり	114	本発明

試料801の感度を100とした。

表 10

【0355】表10から明らかなように、本発明の化合物を用いることにより感度アップ効果が大きいことが判る。特に、一般式(3)の化合物が更に好ましいことが判る。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.